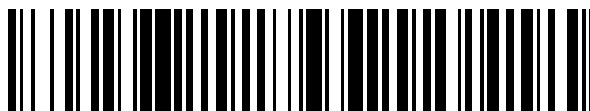


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 956**

51 Int. Cl.:

C08K 5/20 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2010 E 10707293 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2406310**

54 Título: **Agente aglutinante para revestimientos con alta permeabilidad al vapor de agua**

30 Prioridad:

12.03.2009 EP 09154991

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

04.07.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**TERRENOIRE, ALEXANDRE;
BALK, ROELOF;
WIESE, HARM;
TUCHBREITER, ARNO;
FRANCIS, TIMOTHY;
SCHMIDT, HANS-WERNER y
BERNET, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 410 956 T3

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

DESCRIPCION

Agente aglutinante para revestimientos con alta permeabilidad al vapor de agua

La presente invención se refiere a agentes aglutinantes a base de dispersiones de polímero y bisamidas de ácido tereftálico con alta permeabilidad al vapor de agua, así como a su empleo en formulaciones, en especial para revestimientos de madera.

Son requisitos importantes de sistemas de revestimiento por una parte una buena resistencia al agua, y por otra parte una permeabilidad al vapor de agua suficiente. Resistencia al agua significa aumentar la resistencia del revestimiento contra la absorción de agua, ya que el agua conduce al reblandecimiento del revestimiento, y a una pérdida de adherencia con el sustrato, y por consiguiente éste se expone a la penetración de agua. No obstante, una buena resistencia al agua debe impedir esto. Sin embargo, si se presenta humedad en el sustrato, una permeabilidad suficiente del revestimiento para vapor de agua garantizará un rápido secado del sustrato. Es decir, absorción de agua y permeabilidad al vapor de agua (WDD) deberán estar en una proporción equilibrada (véase H. Künzel, Beurteilung des Regenschutzes von Außenbeschichtungen, Institut für Bauphysik der Fraunhofer-Gesellschaft, Mitteilung 18, 1978). Si los revestimientos se basan en agentes aglutinantes acuosos, como dispersiones de polímero, a la WDD de la película en dispersión corresponde un significado decisivo, en interacción con su resistencia al agua.

Para conseguir una buena resistencia al agua, y por consiguiente una buena estabilidad a la intemperie del revestimiento, los agentes aglutinantes acuosos están desarrollados en general de modo que se basan preferentemente en monómeros hidrófobos, y contienen fracciones reducidas de componentes hidrófobos. No obstante, frecuentemente es válido que, en comparación directa, los sistemas hidrófilos muestran una WDD más elevada que los sistemas hidrófobos. Sin embargo, la absorción de agua de sistemas hidrófilos es más elevada. Por consiguiente, para revestimientos de madera se emplean preferentemente sistemas más bien hidrófobos, ya que especialmente este material, debido a la composición química - según clase - presenta una alta sensibilidad frente al agua, y es propenso al ataque de microorganismos, en especial con un contenido en humedad de madera > 20 %.

Por lo tanto, serían deseables agentes aglutinantes con muy buena resistencia al agua y WDD simultáneamente elevada, para que se garantice un rápido secado del sustrato tras el revestimiento, y se impida la retención de humedad bajo el revestimiento (J. Heinz, Holzschutz, ROTO Fachbibliothek, tomo 2, 1998, editorial Wegra y J. Sill et al., Werkstoff, Holz, Spektrum der Wissenschaft, nº 4 (1997) 86-89).

La WDD en el caso de barnices de madera se puede ajustar primeramente mediante la selección de agente aglutinante y el grosor de capa de secado. Cuanto más elevado es el grosor de capa, tanto más reducida es la WDD. Se diferencia entre barnices de capa delgada y gruesa. Para barnices de capa delgada son característicos una baja viscosidad y un contenido reducido en producto sólido (< 30 %). Con tales materiales se ajustan grosores de capa seca hasta 25 µm en el caso de aplicación triple. Los esmaltes de capa gruesa son esmaltes con una fracción elevada de agente aglutinante y con viscosidad elevada. Se desean grosores de capa seca de hasta 120 µm. A ambos tipos de esmalte es común la fracción elevada de agente aglutinante. Por lo tanto, la selección de agente aglutinante tiene una influencia decisiva sobre la WDD. Cuanto más polar es el agente aglutinante, tanto más elevada es la WDD.

Emulsionantes, pigmentos y aditivos apenas influyen sobre la WDD, en comparación con el agente aglutinante. También es válido que a mayor polaridad, más elevada es la WDD.

La DE 44 39 457 da a conocer dispersiones de polímero acuosas, como agente de revestimiento, que contiene un polímero A dispersado, que es obtenible mediante polimerización acuosa en emulsión a través de radicales en dos etapas sucesivas de diferente composición de monómeros, y presenta grupos ureido, y contiene un compuesto de polialdehído.

La EP 0 655 481 da a conocer dispersiones acuosas de polímero como agente aglutinante para revestimientos, que contienen dispersiones acuosas autoreticulantes, que contienen al menos un polímero de látex blando que comprende grupos carbonilo, y un polímero de látex duro, así como al menos una hidrazida de ácido carboxílico polifuncional.

La EP 0 697 423 da a conocer un polímero acuoso como agente de revestimiento de madera, que contiene una dihidrazida de un ácido carboxílico.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición agentes aglutinantes basados en dispersiones acuosas de polímero con muy buena resistencia al agua, y simultáneamente permeabilidad al vapor de agua mejorada.

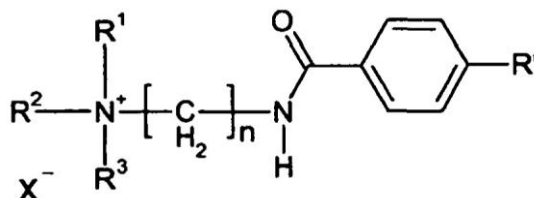
Sorprendentemente se descubrió que las dispersiones de polímero que contienen bisamidas de ácido tereftálico de la fórmula general I como aditivos, se distinguen por permeabilidad al vapor de agua elevada frente a los agentes de revestimiento del estado de la técnica, con estabilidad coloidal comparable en el caso de formulaciones como pinturas en dispersión.

- 5 Desde hace tiempo es sabido que los compuestos aromáticos y alifáticos con unidades amida y/o urea son aptos para reunirse en un disolvente, mediante interacciones intermoleculares, no covalentes, para dar agregados anisótropos supramoleculares, como por ejemplo estructuras en bandas, varillas o fibras [Weiss, R. G; Terech, P. Molecular Gels: Materials with self-assembled fibrillar networks; Springer: Dordrecht, Neth.; 2006]. Una gran parte de sistemas descritos en la literatura muestra este comportamiento sólo para disolventes orgánicos, y en la mayor parte de los casos apolares [a) Terech, P; Weiss, R. G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. Chem. Rev. 1997, 97, 3133.; b) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular gels: functions and uses. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 821; c) Hanabusa, K. Development of organogelators based on supramolecular chemistry. Springer Series in Materials Science (Macromolecular Nanostructured Materials) 2004, 78, 118-137; d) van Esch, J. H.; Feringa, B. L. New functional materials based on selfassembling organogels: from serendipity towards design. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2263]. No obstante, en los últimos años se realizaron esfuerzos intensivos para desarrollar clases de sustancias análogas estructuralmente, apropiadas para disolventes acuosos. Los hidrogelificantes descubiertos de este modo poseen igualmente, por consiguiente, una o varias unidades amida y/o urea [a) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. Water Gelation and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels. Eur. J. Org. Chem. 2005, 3615].
- 10
- 15
- 20 Es sabido que las bisamidas se pueden emplear como dispersante de pigmentos (JP 9272811-A), como desemulsionantes en emulsiones de agua en aceite (US 5 117 058), y como regulador de longitud de cadenas en reacciones de polimerización (DE-A 4040468, DE-A 4040469).

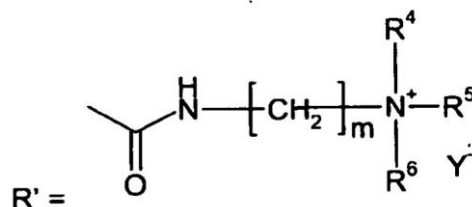
25 Sin embargo, el empleo de los compuestos conocidos hasta la fecha en dispersiones de polímero acuosas condujo a inestabilidad y a la formación de coagulado - atribuible a una incompatibilidad de estos compuestos anfífilos con el sistema de estabilización de las dispersiones de polímero.

No obstante, sorprendentemente ahora se descubrió que las bisamidas citadas al inicio no sólo son compatibles con las dispersiones acuosas de polímero, sino que también conducen a la mejora de la WDD mencionada.

Un primer objeto de la presente invención son dispersiones de polímero acuosas P, que contienen un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 1 a un 5 % en peso de aditivos de la fórmula general I



con R¹ a R⁶ = H, alquilo con 1 a n átomos de carbono, pudiendo ser R¹ a R⁶ iguales o diferentes en cada caso



X, Y = Cl, Br, I,

y n, m = 1-8,

- 35 siendo obtenible la dispersión acuosa de polímeros mediante polimerización acuosa en emulsión a través de radicales de una mezcla de monómeros que contiene

a) 45 a 70 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea T_g < 20°C,

b) 30 a 55 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea $T_g > 50^\circ\text{C}$, así como

c) 0 a 30 partes en peso de otros monómeros.

5 Las dispersiones acuosas de polímero según la invención son apropiadas como composiciones de agente aglutinante para la formulación de pinturas en dispersión con permeabilidad al vapor de agua elevada.

10 Por consiguiente, otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de una dispersión acuosa de polímeros, como se ha definido anteriormente, como composición de agente aglutinante, en pinturas, en especial para revestimientos de madera, así como pinturas que contienen la composición de agente aglutinante según la invención. Otro objeto de la invención es un agente de revestimiento de madera que contiene la dispersión de polímero según la invención.

El agente aglutinante presenta preferentemente una temperatura mínima de formación de película de 10°C .

15 Con la temperatura de transición vítrea T_g se indica el valor límite de la temperatura de transición vítrea, al que tiende la misma según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente; se determina según el procedimiento de DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint).

20 Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayor parte de monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, tomo 5, vol. A21, página 169; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros están constituidas, por ejemplo, por J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, New York 1966, 2ª ed. J. Wiley, New York 1975, y 3ª ed. Ed. J. Wiley, New York 1989.

25 Los polímeros contenidos en los agentes aglutinantes están constituidos por monómeros a) en 45 a 70 partes en peso, preferentemente 50 a 65 partes en peso. Monómeros a) apropiados son, a modo de ejemplo, olefinas con 3 a 10 átomos de carbono ramificadas y no ramificadas, con insaturación etilénica, acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, metacrilatos de alquilo con 5 a 10 átomos de carbono, (met)acrilatos de cicloalquilo con 5 a 10 átomos de carbono, maleinatos de dialquilo con 1 a 10 átomos de carbono y/o fumaratos de dialquilo con 1 a 10 átomos de carbono. Preferentemente se emplean aquellos monómeros a) cuyos homopolímeros presentan temperaturas de transición vítreas por debajo de 0°C . De modo especialmente preferente, se emplean como monómeros a) acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo o acrilato de 2-propilheptilo. Se emplean por separado o en mezclas.

30 Los homopolímeros de los monómeros b) tienen una temperatura de transición vítrea $> 50^\circ\text{C}$, y preferentemente $> 80^\circ\text{C}$, a modo de ejemplo estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, así como ésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o ésteres de cicloalquilo de ácido metacrílico, a modo de ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de terc-butilo. Se emplean por separado o en mezclas en cantidades de 30 a 55 partes en peso, y preferentemente 35 a 50 partes en peso.

35 Los polímeros aglutinantes según la invención pueden contener además como monómeros c) monómeros con insaturación etilénica, que pueden formar grupos aniónicos. En el caso de estos grupos se trata preferentemente de grupos carboxilato, fosfonato o sulfonato. Monómeros c) preferentes son ácidos alquil- o arilsulfónicos con insaturación monoetilénica, como ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, (met)acrilato de sulfopropilo, así como ácidos carboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono α , β -insaturados, ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono α , β -insaturados, o sus anhídridos, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico y anhídrido de ácido itacónico, así como las sales metálicas alcalinas o amónicas de los citados monómeros, en especial sus sales sódicas.

40 Por lo demás, se pueden emplear como monómeros c) las amidas y los ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono α , β -insaturados, de modo especialmente preferente acrilamida, metacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo o monoacrilato de 1,4-butanodiol.

50 Otros monómeros c) apropiados son N-vinilpirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil)-etilenurea, N-(2-acrililoiloxietil)-etilenurea, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, diacetonaacrilamida.

Los monómeros c) se pueden emplear por separado, o también en combinaciones, por ejemplo, de ácidos y amidas.

Además de los citados monómeros a), b) y c), los polímeros aglutinantes según la invención contienen aún otros monómeros para conceder una resistencia elevada a las respectivas masas de revestimiento. Estos monómeros presentan normalmente al menos un grupo epoxi, o al menos dos dobles enlaces no conjugados con insaturación etilénica. Son ejemplos a tal efecto monómeros que presentan dos restos vinílicos, monómeros que presentan dos restos vinilideno, así como monómeros que presentan dos restos alqueno. En este caso son especialmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con insaturación α , β -monoetilénica, entre los cuales son preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que presentan dos dobles enlaces no conjugados con insaturación etilénica diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanoglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiglicol, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. También son otros ejemplos de tales monómeros los monómeros que contienen grupos siloxano, como los viniltrialcoxisilanos, por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxialquiltrialcoxisilanos, por ejemplo (met)acriloxietiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano. Los citados monómeros se pueden emplear en cantidades de 0,05 a 1, preferentemente 0,05 a 0,5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de monómeros a) y b).

La obtención de bisamidas de ácido tereftálico empleadas como aditivo se efectúa mediante la reacción de dihalogenuros de ácido tereftálico con (N,N-dialquilamino)-alquilaminas en proporción molar 1 : 2, preferentemente en tetrahidrofurano (THF), o mezclas de THF y otros disolventes orgánicos, como diclorometano, a temperatura ambiente. No obstante, la reacción se puede llevar a cabo también en substancia o en otros disolventes o mezclas de disolventes sin fracción de THF, a modo de ejemplo en tolueno, acetona, diclorometano o cloroformo.

Preferentemente se añade al menos un aditivo de la fórmula general I antes de, durante o tras la polimerización.

Las dispersiones acuosas de polímero empleadas como agentes aglutinantes según la invención se obtienen mediante polimerización en emulsión a través de radicales de los citados monómeros a) a c) en presencia de un 0,1 a un 0,5 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 0,4 % en peso, y en especial un 0,1 a un 0,3 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de monómeros a) y b), de al menos un iniciador de polimerización a través de radicales.

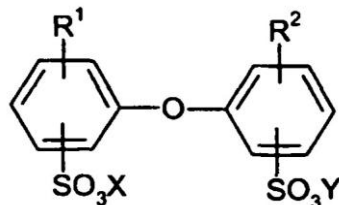
Como iniciadores de polimerización a través de radicales entran en consideración aquellos que son aptos para desencadenar una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales. En este caso se trata tanto de peróxidos, hidroperóxidos, por ejemplo peroxodisulfatos metálicos alcalinos, como también de compuestos azoicos. También se emplean sistemas combinados que están compuestos por al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo con la sal sódica de ácido hidroximetanosulfónico, peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico, o peroxodisulfato sódico con disulfito sódico. Sistemas combinados preferentes contienen además una cantidad reducida de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico se puede presentar en varios grados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, empleándose frecuentemente, en lugar de ácido ascórbico, también la sal sódica de ácido hidroximetanosulfónico, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico o bisulfito sódico, y en lugar de peróxido de hidrógeno hidroperóxido de terc-butilo o peroxodisulfato alcalino y/o peroxodisulfato amónico. En lugar de una sal de hierro (II) hidrosoluble, frecuentemente se utiliza una combinación de sales de hierro y vanadio hidrosolubles. Iniciadores preferentes son las sales amónicas o metálicas alcalinas de peroxosulfatos o peroxodisulfatos, en especial peroxodisulfato sódico o potásico.

Para la obtención de los polímeros aglutinantes según la invención, además de las sustancias tensioactivas habituales para una polimerización en emulsión, en caso dado se emplea al menos un emulsionante no iónico en cantidades preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, en especial de un 1 a un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 2 a un 4 % en peso, referido respectivamente a la cantidad de monómero total. Emulsionantes no iónicos empleables son emulsionantes no iónicos aromáticos o alifáticos, a modo de ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono), así como copolímeros en bloques de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Preferentemente se emplean etoxilatos de alcanoles de cadena larga (resto alquilo 10 a 22 átomos de carbono, grado de etoxilado medio 10 a 50), y entre estos de modo especialmente preferente aquellos con un resto alquilo lineal con 12 a 18 átomos de carbono, y un grado de etoxilado medio 10 a 50 como únicos emulsionantes no iónicos.

Otros emulsionantes de uso común son preferentemente de naturaleza aniónica. Entre estos cuentan sales alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de semisulfatos de alcanoles etoxilados (grado de EO: 2 a 50, resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 18 átomos de carbono). Otros emulsionantes apropiados se encuentran

en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192-208).

Substancias tensioactivas aniónicas preferentes son también compuestos de la siguiente fórmula general



5 donde R¹ y R² significan hidrógeno o alquilo con 4 a 24 átomos de carbono, y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones metálicos alcalinos y/o amónicos. En la fórmula I, R¹ y R² significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, y en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo ambos R¹ y R² simultáneamente hidrógeno. Preferentemente, X e Y son sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos I, en los que X e Y es sodio, R¹ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R² es hidrógeno o igual a R¹. Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90 % en peso de producto monoalquilado, a modo de ejemplo Dowfax® 2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company). Los compuestos son conocidos generalmente, por ejemplo por la US-A 4 269 749, y adquiribles en el comercio.

15 Otros emulsionantes apropiados se encuentran, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Emulsionantes apropiados son adquiribles en el comercio, a modo de ejemplo bajo los nombres comerciales Emulsionantes apropiados se encuentran disponibles en el comercio, a modo de ejemplo bajo los nombres comerciales Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® I-SC, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Además se pueden emplear coloides de protección, como por ejemplo alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides de protección apropiados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411-420. La cantidad total de substancias tensioactivas asciende habitualmente a hasta un 30 % en peso, preferentemente a un 0,5 hasta un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 2 hasta un 6 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar.

El peso molecular de los polímeros se puede ajustar mediante adición de cantidades reducidas, por regla general hasta un 2 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar, de una o varias substancias reguladoras del peso molecular, por ejemplo tiocompuestos orgánicos o alcoholes alílicos. No obstante, preferentemente se emplean aquellos polímeros que se obtuvieron en ausencia de tales compuestos.

La polimerización en emulsión se puede efectuar tanto continuamente, como también según el régimen de cargas, preferentemente según un procedimiento semicontinuo. En este caso, los monómeros a polimerizar se pueden añadir continuamente, incluyendo régimen gradual o de gradiente, a la carga de polimerización. Es preferente un procedimiento de alimentación con tiempos de alimentación cortos, es decir, los monómeros se añaden con dosificación, preferentemente como emulsión acuosa, a la carga de reacción en el intervalo de 1 a 4 horas, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 3 horas.

Además del modo de obtención sin germinación, para el ajuste del tamaño de partícula de polímero, la polimerización en emulsión se puede efectuar según el procedimiento de látex de germinación o en presencia de un látex de germinación obtenido in situ. Los procedimientos a tal efecto son conocidos y se pueden extraer del estado de la técnica (véase la EP-B 40 419, así como "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York, 1966, página 847).

De este modo, el estado de la técnica recomienda disponer en el procedimiento de alimentación una dispersión de polímero de germinación finamente dividida definida en el depósito de polimerización, y polimerizar entonces los monómeros en presencia de las semillas. En este caso, las partículas de polímero de germinación actúan como "semillas de polimerización", y desacoplan la formación de partículas de polímero y el crecimiento de partículas de polímero. Durante la polimerización en emulsión se puede añadir dispersión de germinación adicional. De este modo se alcanzan amplias distribuciones de tamaño de partículas de polímero, que son frecuentemente deseables en

especial en dispersiones de polímero con contenido en producto sólido elevado (véase la DE-A 42 13 965). En lugar de la adición de un látex de germinación definido, éste también se puede generar in situ. A tal efecto se dispone, a modo de ejemplo, una parte de monómeros y de iniciador junto con emulsionante, y se calienta a temperatura de reacción, produciéndose un látex de división relativamente fina. A continuación se lleva a cabo la verdadera polimerización según el procedimiento de alimentación en el mismo recipiente de polimerización (véase también la DE-A 42 13 965).

El modo de adición con dosificación de iniciador a la polimerización en emulsión no es crítico en sí. El iniciador se puede disponer completamente en el recipiente de polimerización, o bien según medida de su consumo, en el transcurso de la polimerización en emulsión, continuamente o por etapas. El modo de proceder depende tanto de la naturaleza química del iniciador, como también de la temperatura de polimerización, y se puede seleccionar por el especialista según demanda. Es preferente una adición con dosificación continua o gradual a la carga de reacción.

Presión de polimerización y temperatura de polimerización son igualmente de significado subordinado. En general se trabaja a temperaturas entre temperatura ambiente y 120°C, preferentemente a temperaturas de 50 a 95°C, y de modo especialmente preferente entre 70 y 90°C.

A continuación de la verdadera reacción de polimerización, por regla general es necesario configurar las dispersiones de polímero acuosas según la invención sensiblemente exentas de soportes de olor, como monómeros restantes y otros componentes orgánicos volátiles. Esto se puede conseguir físicamente de modo conocido en sí, mediante eliminación por destilación (en especial a través de destilación por vapor de agua), o mediante arrastre con un gas inerte.

La reducción de monómeros restantes se puede efectuar además por vía química mediante polimerización subsiguiente a través de radicales, en especial bajo acción de sistemas iniciadores redox, como se describen, por ejemplo, en la DE-A 44 35 423, la DE-A 44 19 518, así como en la DE-A 44 35 422. Como agentes oxidantes para la polimerización subsiguiente iniciada por vía redox son apropiados en especial peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol o peroxidisulfatos alcalinos. Agentes reductores apropiados son disulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ditionita sódica, hidroximetanosulfonato sódico, ácido formamidinsulfínico, bisulfito de acetona (= producto de adición de hidrogenosulfito sódico en acetona), ácido ascórbico, o bien compuestos sacáricos de acción reductora, o mercaptanos hidrosolubles, como mercaptoetanol. La polimerización subsiguiente con el sistema iniciador redox se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 10 a 100°C, preferentemente a 20 hasta 90°C. Los componentes redox se pueden añadir a la dispersión, independientemente entre sí, por completo, en porciones, o bien continuamente, durante un intervalo de tiempo de 10 minutos a 4 horas. Para la mejora de la acción de polimerización subsiguiente de los sistemas iniciadores redox se pueden añadir a la dispersión también sales solubles de metales de valencia variable, como sales de hierro, cobre o vanadio. Frecuentemente se emplean también complejantes, que mantienen en disolución las sales metálicas bajo las condiciones de reacción.

La dispersión de polímero se neutraliza finalmente con una base, como hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos, o aminas volátiles o no volátiles. Entre las aminas no volátiles cuentan en especial diaminas o poliaminas etoxiladas, como son obtenibles en el comercio bajo el nombre Jeffamine® (Texaco Chemical Co.).

Los aditivos con la fórmula general I según la invención se pueden añadir antes, durante o después de la polimerización, como sustancia pura, o bien como disolución acuosa. Preferentemente se añaden tras la verdadera polimerización.

Los polímeros aglutinantes según la invención presentan generalmente temperaturas de formación de película mínimas por debajo de 10°C, preferentemente por debajo de 5°C, y de modo especialmente preferente < 3°C. El tamaño de partícula medio de las partículas de polímero contenidas en las dispersiones de agente aglutinante, determinado a través de dispersión lumínica, se sitúa preferentemente en el intervalo de 50 a 300 nm, de modo especialmente preferente en el intervalo de 50 a 200 nm.

La transparencia (véase a continuación) de las dispersiones se sitúa generalmente en el intervalo de un 40 a un 95 %, preferentemente en el intervalo de un 50 a un 95 %. Esta se correlaciona a través de amplios intervalos con el tamaño de partículas dispersadas, es decir, cuanto mayor es el tamaño de LD (transparencia de una muestra al 0,01 % en peso), tanto más reducido es el diámetro de partículas dispersadas.

Las formulaciones de pintura pueden contener, además de las composiciones de agentes aglutinantes, otros aditivos, como son habituales en pinturas a base de dispersiones de polímero acuosas. Entre estos cuentan pigmentos, cargas, otras sustancias auxiliares, y en caso dado polímeros filmógenos adicionales.

Pigmentos apropiados son, a modo de ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos, como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico,

5 trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, a modo de ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en dispersión según la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo de toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides, así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolina y complejos metálicos. También son apropiados pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para el aumento de la dispersión lumínica, como las dispersiones de Rhopaque®.

10 Cargas apropiadas son, por ejemplo, alumosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, a modo de ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. Naturalmente, en pinturas son preferentes cargas finamente divididas. Las cargas se pueden emplear como componentes aislados. No obstante, en la práctica han dado buen resultado especialmente mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes presentan generalmente sólo
15 cantidades reducidas de cargas muy finamente divididas, o no contienen cargas.

Las cargas finamente divididas se pueden emplear también para el aumento del poder cubriente y/o para el ahorro de pigmentos blancos. Para el ajuste del poder cubriente del tono de color y la intensidad de color se emplean preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

20 Entre los agentes auxiliares habituales cuentan, además de los emulsionantes empleados en la polimerización, también agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales metálicas alcalinas y amónicas de copolímeros de anhídrido de ácido acrílico o ácido maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxi-2,2,4,4-tetraetil-1,3-difosfonato sódico, así como sales de ácido naftalinsulfónico, en especial sus sales sódicas.

25 Otros agentes auxiliares apropiados son agentes eluyentes, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes apropiados son, por ejemplo, espesantes asociativos, como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante asciende preferentemente a menos de un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menos de un 0,6 % en peso, referido al contenido en producto sólido de la pintura.

30 La fracción de pigmentos se puede describir mediante la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la proporción de volumen de pigmentos (V_P) y cargas (V_F) respecto al volumen total, constituido por los volúmenes de agente aglutinante (V_B), pigmentos y cargas de una película de revestimiento desecada en porcentaje: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 15, página 667). Las pinturas se pueden clasificar, a modo de ejemplo, como sigue por medio de la PVK:

	pintura para interiores, altamente cargada, resistente al lavado, blanca/mate	aprox. ≥ 85
	pintura para interiores, resistente a la abrasión, blanca/mate	aprox. 60-85
	pintura semibrillante, satinada	aprox. 30-60
35	pintura semibrillante, de brillo sedoso	aprox. 25-35
	pintura semibrillante	aprox. 15-25
	pintura para fachadas externas, blanca	aprox. 45-55
	esmalte transparente	0

40 Las pinturas según la invención se pueden presentar, a modo de ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (esmalte transparente) o de un sistema pigmentado.

Las pinturas obtenidas a partir de los agentes para pinturas según la invención se distinguen por una elevada resistencia al agua, y simultáneamente buena WDD con buena adherencia. Dichas pinturas presentan además, en general, una alta flexibilidad y una fragilidad reducida, que posibilita, por ejemplo, que éstas se adapten a un fondo activo.

45 Los ejemplos indicados a continuación explicarán la invención, pero sin limitarla.

Ejemplos

Analítica

5 El tamaño de partícula (valor medio de Z) de las partículas de polímero se determinó mediante fotodispersión dinámica en una dispersión al 0,01 % en peso a 23°C por medio de un Autosizer IIc de la firma Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de valoración acumulativa (cumulant z-average) de la función de autocorrelación medida.

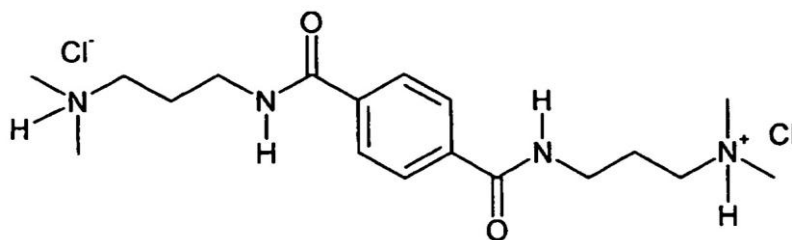
La transparencia (valor LD) se determinó en una dispersión al 0,01 % en peso con un grosor de capa de 25 mm, con luz blanca en un fotómetro comercial. Se mide relativamente a agua, a la que se asigna un valor de LD de un 100 %.

10 La determinación de la temperatura de formación de película mínima (MFT) se efectuó en ajuste a Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª ed. tomo 19, editorial Chemie, Weinheim (1980), página 17. Como aparato de medida sirvió un banco de formación de película (placa metálica en la que se aplica un gradiente de temperatura). El pelliculado se efectuó con un grosor de capa en húmedo de 1 mm. Como temperatura de formación de película mínima se indica la temperatura a la que la película comienza a fragilizarse.

15 La permeabilidad al vapor de agua (WDD) de las películas en dispersión libres se midió a 23°C y un 85 % de humedad relativa del aire con un aparato de medida MOCON PERMATRAN-W@3/33, basándose en el método de gas soporte según ASTM F-1249. Las velocidades de transmisión medidas se convirtieron a continuación tras un 98 % de humedad relativa del aire, suponiendo que esta velocidad aumenta linealmente con humedad del aire creciente. La WDD de las películas se midió también según ASTM E 96/E 96M-05 con un armario de climatización (marca Vötsch VC 7060) a 23°C y una humedad relativa del aire de un 98 %. Se midieron respectivamente 3 cuerpos de ensayo por muestra. Como agente desecante se empleó cloruro de calcio anhidrido, y como agente hermetizante se empleó cera de parafina.

25 La WDD de las formulaciones de revestimiento se analizó según prEN 1062-2 e ISO DIS 7783. El método describe el denominado procedimiento Cup, según el cual se determina la WDD mediante gravimetría. Las medidas se efectuaron con un gradiente de humedad de un 50 % a un 93 % de humedad relativa del aire, y a 23°C. De cada revestimiento se analizaron al menos 3 muestras paralelas, así como un valor obtenido mediante ensayo en blanco del fondo, igualmente en 3 muestras paralelas. Como substrato se empleó cartón de Bristol HF mate blanco, tipo A 21717, obtenible en la firma CIT Büro Schule, Hamburg.

1. Prescripción general para la obtención del compuesto de la fórmula general I



30 La obtención de este grupo de compuestos se efectúa análogamente a la prescripción para el aditivo 1.

Aditivo 1

35 Se disolvió dicloruro de ácido tereftálico (13,98 g; 1,0 equivalente) en mezcla de diclorometano/tetrahidrofurano (200 ml/50 ml). A continuación se añadió gota a gota lentamente 3-N,N-dimetilaminopropilamina (14,07 g; 2,0 equivalentes) bajo refrigeración de baño de hielo. Se agitó 30 min a 0°C y 2 h a RT. El compuesto se precipitó con hexano (aproximadamente 400 ml), a continuación se separó por filtración a través de filtro de vidrio, y se secó en el evaporador rotativo (50-80 mbar, 65°C, 30-45 min). Se efectuó un secado subsiguiente durante la noche en alto vacío a temperatura ambiente.

40 El compuesto se caracterizó por ¹H-NMR (espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón) en dimetilsulfóxido-d₆ y con técnicas de análisis térmicas (calorimetría diferencial y termogravimetría). Rendimiento: 27,8 g de polvo blanco fino (99 %), ligeramente higroscópico.

2. Prescripción para la obtención de los polímeros aglutinantes

Ejemplo 1

En un depósito de polimerización con agitador y refrigerante de reflujo se dispusieron

201,0 g de agua desionizada, y

3,3 g de una disolución de dodecibencenosulfonato sódico al 20% en peso,

5 y se calentaron a 95°C bajo agitación. Después se añadieron 32,8 g de alimentación 1 y 10 min más tarde se añadieron 10,9 g de alimentación 2, y se agitó 5 min a esta temperatura. Bajo mantenimiento de la temperatura se añadieron continuamente con dosificación, comenzando de manera simultánea, el resto de la alimentación 1 y el resto de la alimentación 2 en el intervalo de 150 min, a la carga de polimerización. Una vez concluida la alimentación 1 y 2 se lavó con 7,2 g de agua desionizada, y se dejó polimerizar la carga 15 min. Mientras tanto se ajustó la
10 temperatura a 90°C. Después se añadieron con dosificación 6,8 g de una disolución de amoniaco al 9,5 % en peso en 15 min. Después añadieron con dosificación durante una hora paralelamente 9,8 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 4 % en peso, y 14,3 g de una disolución acuosa de bisulfito de acetona al 4,6 % en peso. A continuación se reagitó la carga de reacción 15 min más, se añadieron 38 g de agua desionizada, y se enfrió a
15 temperatura ambiente, se ajustó un valor de pH de 8,5 con 22,6 g de un hidróxido sódico acuoso, y se filtró a través de un filtro con 125 µm de anchura de malla.

Se obtuvo 1276,7 g de una dispersión al 51,2 % en peso, con un valor de pH de 8,4, un valor de LD de un 81 %, y un tamaño de partícula de 166 nm. La MFT era 1°C.

Alimentación 1

8,7 g Dowfax® 2A1 en forma de una disolución acuosa al 45 % en peso

20 26,0 g Lutensol® TO 82 en forma de una disolución acuosa al 20 % en peso

8,5 g ácido acrílico (monómero c)

19,5 g una disolución acuosa de acrilamida al 50 % en peso (monómero c)

357,5 g acrilato de n-butilo (monómero a)

274,3 g metacrilato de metilo (monómero b)

25 248 g agua

Alimentación 2

0,8 g peroxodisulfato sódico

30,4 g agua

Ejemplo 2

30 En un depósito de polimerización con agitador y refrigerante de reflujo se dispusieron

241,6 g de agua desionizada, y

3,4 g de una disolución de Emulphor® NPS 25 al 31 % en peso,

30,0 g de una disolución de Emulgator® 825 al 20% en peso

35 y se calentaron a 95°C bajo agitación. Después se iniciaron simultáneamente la alimentación 1 y la alimentación 2. Se añadió con dosificación continuamente la alimentación 1 en el intervalo de 240 min y la alimentación 2 en el intervalo de 270 min a la carga de polimerización. Una vez concluida la alimentación 2 se dejó polimerizar la carga 30 min más. Después se añadieron con dosificación 19,4 g de una disolución de amoniaco al 6,9 % en peso en 10 min. Después se añadieron con dosificación durante una hora paralelamente 4,6 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 10 % en peso y 17,0 g de una disolución acuosa de ácido ascórbico al 2,1 % en peso. A
40 continuación se añadieron aún 3,7 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3,4 % en peso, y se

ES 2 410 956 T3

reagitó la carga de reacción 30 min más. Después se enfrió la carga a temperatura ambiente, y se filtró la misma a través de un filtro con 125 µm de anchura de malla.

Se obtuvo 1185,1 g de una dispersión al 51,3 % en peso, con un valor de pH de 8,1, un valor de LD de un 91 %, y un tamaño de partícula de 100 nm. La MFT era 5°C.

5 Alimentación 1

- 8,6 g Emulphor® NPS en forma de una disolución acuosa al 31 % en peso
- 14,0 g laurilsulfato sódico en forma de una disolución acuosa al 15 % en peso
- 6,0 g ácido acrílico (monómero c)
- 20,2 g una disolución acuosa de acrilamida al 50 % en peso (monómero c)

- 10 319,9 g acrilato de n-butilo (monómero a)
- 264,0 g metacrilato de metilo (monómero b)
- 195,2 g agua

Alimentación 2

- 1,9 g peroxodisulfato sódico
- 15 35,6 g agua

Ejemplo 3

En un depósito de polimerización con agitador y refrigerante de reflujo se dispusieron

- 156,0 g de agua desionizada, y
- 20 26,0 g de una dispersión de germinación de poliestireno al 33 % en peso, con un tamaño de partícula de 30 nm,

- y se calentaron a 82°C bajo agitación. Después se añadieron 4,3 g de alimentación 2, y se agitó 5 min a esta temperatura. Bajo mantenimiento de la temperatura se añadieron continuamente con dosificación, comenzando de manera simultánea, la alimentación 1 y el resto de la alimentación 2 en el intervalo de 180 min a la carga de polimerización. Una vez concluida la alimentación 1 y 2 se dejó polimerizar la carga 15 min. Después se añadieron con dosificación durante una hora paralelamente 6,0 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 10 % en peso y 18,4 g de una disolución acuosa de ácido ascórbico al 2,0 % en peso. A continuación se añadieron aún 5,2 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso, se ajustó el pH final a 7,8-8,5 a 80°C con 10,7 g de una disolución de amoníaco al 17 % en peso, se enfrió la carga a temperatura ambiente y se filtró la misma a través de un filtro con 125 µm de anchura de malla.
- 25
 - 30

Se obtuvo 1242,6 g de una dispersión al 50,3 % en peso, con un valor de pH de 7,8, un valor de LD de un 77 %, y un tamaño de partícula de 156 nm. La MFT era 8°C.

Alimentación 1

- 30,0 g Emulan® OG en forma de una disolución acuosa al 20 % en peso
- 35 40,0 g Disponil® FES 77 en forma de una disolución acuosa al 30 % en peso
- 17,9 g ácido acrílico (monómero c)
- 20,4 g una disolución acuosa de acrilamida al 50 % en peso (monómero c)
- 333,1 g acrilato de n-butilo (monómero a)

238,8 g estireno (monómero b)

300,8 g agua

Alimentación 2

1,2 g peroxodisulfato sódico

5 15,9 g agua

Ejemplo 4

En un depósito de polimerización con agitador y refrigerante de reflujo se dispusieron

217,6 g de agua desionizada, y

10 11,6 g de una dispersión de germinación de poliestireno al 33 % en peso, con un tamaño de partícula de 30 nm,

15 y se calentaron a 85°C bajo agitación. Después se añadieron 4,8 g de alimentación 2, y se agitó 5 min a esta temperatura. Bajo mantenimiento de la temperatura se añadieron continuamente con dosificación, comenzando de manera simultánea, la alimentación 1 y el resto de la alimentación 2 en el intervalo de 180 min a la carga de polimerización. Una vez concluida la alimentación 1 y 2 se dejó polimerizar la carga 30 min. Después se añadieron con dosificación durante una hora paralelamente 12,0 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 10 % en peso y 15,6 g de una disolución acuosa de bisulfito de acetona al 8,1 % en peso. Después se enfrió la carga a 60°C y se añadieron con dosificación 12,0 g de una disolución de hidróxido sódico al 10 % en peso en 60 min. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron con dosificación 2 g de una disolución acuosa de dihidrazida de ácido adípico al 12 % en peso, y 2,4 g de una disolución de peróxido de hidrógeno al 5 % en peso, y se filtró la carga a través de un filtro con 125 µm de anchura de malla.

20 Se obtuvo 1265,9 g de una dispersión al 50,1 % en peso, con un valor de pH de 8,3, un valor de LD de un 56 %, y un tamaño de partícula de 140 nm. La MFT era 3°C.

Alimentación 1

31,6 g laurilsulfato sódico en forma de una disolución acuosa al 15 % en peso

25 10,5 g Dowfax® 2A1 en forma de una disolución acuosa al 45 % en peso

82,5 g Lutensol® TO 82 en forma de una disolución acuosa al 20 % en peso

1,7 g ácido acrílico (monómero c)

17,6 g una disolución acuosa de acrilamida al 50 % en peso (monómero c)

353,6 g acrilato de n-butilo (monómero a)

30 235,8 g estireno (monómero b)

211,4 g agua

Alimentación 2

1,2 g peroxodisulfato sódico

46,8 g agua

35 3. Obtención de las películas de látex modificadas

El aditivo 1 se introdujo con agitación en las dispersiones no diluidas en las cantidades deseadas hasta disolución completa. Las películas se extendieron sobre láminas de polietileno con ayuda de una rasqueta de pelculado BYK-Gardner®, se secaron 24 horas bajo condiciones de laboratorio, y a continuación se almacenaron 2 días a 60°C.

ES 2 410 956 T3

Tabla 1: valores de WDD para películas en dispersión libres

Dispersión	Cantidad empleada de aditivo 1	WDD según ASTM E96/E96M-05	WDD según ASTM F-1249
	% en peso	g.m/(m ² .d.bar)	g.m/(m ² .d.bar)
Ejemplo 1	0	0,405 (± 0,026)	0,355 (± 0,019)
	1,0	0,412 (± 0,050)	-
	1,7	-	0,345 (± 0,018)
	2,5	0,455 (± 0,003)	-
Ejemplo 3	0	0,316 (± 0,027)	0,272 (± 0,007)
	1,0	0,326 (± 0,029)	0,354 (± 0,008)
	1,7	0,353 (± 0,011)	-
	2,5	0,436 (± 0,015)	0,521 (± 0,151)

Los resultados muestran en especial una mejora de la WDD para la dispersión de estireno/acrilato (ejemplo 3), algo más hidrófoba, y un efecto significativo en el caso de empleo de un 2,5 % en peso de aditivo 1.

5 4. Obtención de las formulaciones para revestimientos

Se obtuvieron formulaciones con y sin aditivo 1. A tal efecto se empleó un agente aglutinante acuoso de acrilato puro y acrilato de estireno.

10 Se obtuvieron revestimientos sobre los citados substratos mediante absorción de 300 µm en húmedo, y se midió como se ha descrito anteriormente la WDD tras un secado y almacenaje de 28 días en clima normalizado (23°C, 50 % de humedad relativa del aire). Mediante el empleo de un 3 % en peso de aditivo 1 en la formulación se pudo mejorar la WDD en ambos casos.

Tabla 2: formulaciones (todos los datos en g)

	Concentración	Ejemplo 2		Ejemplo 4	
	(% en peso)		Con aditivo 1		Con aditivo 1
Agua desionizada	-	75	75	75	75
AMP® 90	90	1,2	1,2	1,2	1,2
Byk® 346	45	0,6	0,6	0,6	0,6
Tego Airex® 901	100	1,5	1,5	1,5	1,5
Dow Corning® 51	80	0,9	0,9	0,9	0,9
Solvenon® DPM	-	10,5	10,5	10,5	10,5
Tinuvin® 1130	100	3	3	3	3

(continuación)

	Concentración (% en peso)	Ejemplo 2		Ejemplo 4	
			Con aditivo 1		Con aditivo 1
Ejemplo 2	51,3	105	105	-	-
Ejemplo 4	50,1	-	-	105	105
Acematt® TS 100	100	4,5	4,5	4,5	4,5
Aditivo 1	99	-	8,8	-	8,8
Collacral® PU 75	24-28	3,5	3,5	7	7
Ejemplo 2	51,3	70,5	70,5	-	-
Ejemplo 4	50,1	-	-	70,5	70,5
Viscoatex® 730	30	0,2	0,2	1,2	1,4
Tego Foamex® 810	100	1,5	1,5	1,5	1,5
Agua desionizada	-	22,1	13,3	17,6	8,6

Tabla 3: valores de WDD de los revestimientos

Revestimientos a base de	Cantidad de aditivo 1 empleada	WDD según prEN 1062-2 e ISO DIS 7783
	% en peso	g/(m ² .d)
Ejemplo 2	0	124 (± 12)
	2,5	138 (± 5)
Ejemplo 4	0	117 (± 28)
	2,5	144 (± 21)

5

Los resultados muestran que el revestimiento no modificado basado en acrilato tiene una WDD más elevada que el basado en estireno/acrilato, algo más hidrófobo, y que ésta mejora mediante adición de aditivo 1. Este efecto es especialmente más intenso para el revestimiento más hidrófobo a base del ejemplo 4.

Tabla 4: definición de materias primas empleadas

AMP® 90	Agente de neutralización de la firma Angus Chemie GmbH
Byk® 346	Agente humectante de la firma Byk Chemie GmbH
Tego Airex® 901	Desaireador de la firma Degussa
Tego Foamex® 810	Antiespumante de la firma Degussa

10

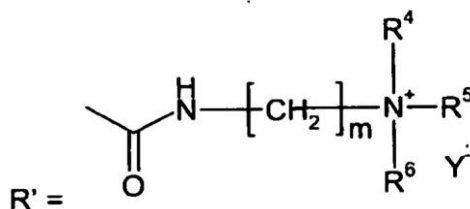
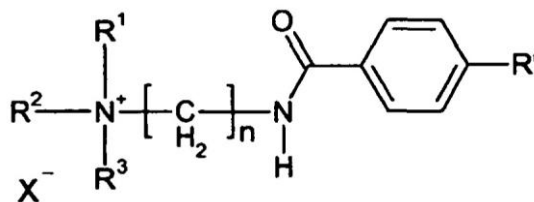
ES 2 410 956 T3

(continuación)

Dow Corning® 51	Agente humectante de Dow Corning Corporation
Solvenon® DPM	Disolvente de la firma BASF SE
Tinuvin® 1130	Agente de protección solar de la firma Ciba Speciality Chemicals
Acematt® TS 100	Agente de mateado de la firma Degussa
Collacral® PU 75	Espesante de la firma BASF SE
Viscoatex® 730	Espesante de la firma Coatex GmbH
Emulphor® NPS 25	Emulsionante de la firma BASF SE
Dowfax® 2A1	Emulsionante de Dow Chemical Company
Lutensol® TO 82	Emulsionante de la firma BASF SE
Emulgator® 825	Emulsionante de la firma BASF SE
Emulan® OG	Emulsionante de la firma BASF SE
Disponil® FES 77	Emulsionante de la firma Cognis GmbH

REIVINDICACIONES

1.- Dispersión acuosa de polímero P que contiene un 0,1 a un 10 % en peso de aditivos de la fórmula general I



5 con R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ = H, alquilo con 1 a n átomos de carbono, pudiendo ser R¹ a R⁶ tanto iguales, como también diferentes,

X, Y = Cl, Br, I,

y n, m = 1-8,

10 siendo obtenible la dispersión acuosa de polímeros mediante polimerización acuosa en emulsión a través de radicales de una mezcla de monómeros que contiene

a) 45 a 70 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea T_g < 20°C,

b) 30 a 55 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea T_g > 50°C, así como

15 c) 0 a 30 partes en peso de otros monómeros.

20 2.- Dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 1, caracterizada porque los monómeros a) son seleccionados a partir del grupo de olefinas con 3 a 10 átomos de carbono ramificadas y no ramificadas, con insaturación etilénica, acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, metacrilatos de alquilo con 5 a 10 átomos de carbono, (met)acrilatos de cicloalquilo con 5 a 10 átomos de carbono, maleinatos de dialquilo con 1 a 10 átomos de carbono y/o fumaratos de dialquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

3.- Dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque los monómeros b) son seleccionados a partir del grupo constituido por estireno, α-metilestireno, o- o p-viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, así como ésteres de alquilo o ésteres de cicloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono de ácido metacrílico, o mezclas de los mismos.

25 4.- Dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 43, caracterizado porque los monómeros c) son seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos alquil- o arilsulfónicos con insaturación monoetilénica, así como ácidos carboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono α, β-insaturados, ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono α, β-insaturados, o sus anhídridos, así como las sales metálicas alcalinas o amónicas de los citados monómeros.

30 5.- Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añade al menos un aditivo de la fórmula general I antes, durante o tras la polimerización.

6.- Empleo de la dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente aglutinante para pinturas.

7.- Empleo de la dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente aglutinante para revestimientos de madera.

8.- Empleo según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el agente aglutinante según la invención presenta una temperatura de formación de película mínima por debajo de 10°C.

5 9.- Pintura que contiene una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente aglutinante.

10.- Agente de revestimiento de madera que contiene una dispersión acuosa de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4 como agente aglutinante.