

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 234**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 09798924 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2379603**

54 Título: **Mezclas de agentes ligantes, que contienen ácido bórico o sales de ácido bórico**

30 Prioridad:

22.12.2008 EP 08172579

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

29.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TERRENOIRE, ALEXANDRE;
REINHOLD, FRANK;
AMTHOR, STEPHAN;
GROSS, MICHAEL;
ROSCHMANN, KONRAD;
BECKER, STEFAN;
VYAKARANAM, KAMESH y
HARTIG, JENS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 421 234 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).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de agentes ligantes, que contienen ácido bórico o sales de ácido bórico

La presente invención hace referencia a mezclas de agentes ligantes a base de dispersiones de polímeros, que contienen ácido bórico o sales del ácido bórico como agente de entrelazamiento, método para su preparación y sus aplicaciones.

5 Las dispersiones acuosas de polímeros en las cuales la evaporación del medio acuoso dispersante forma una película de polímero, han encontrado una amplia difusión. Las mismas sirven por ejemplo como sistemas acuosos de agente ligante en colorantes para pinturas, en lacas, en masas para estucado de papel, en sistemas de revestimiento para cuero, en sistemas de revestimiento para cuerpos minerales moldeados como placas de fibra de cemento y techos de hormigón, en capas base para la protección contra la corrosión (imprimación) para metales, como agentes ligantes en la producción de tela no tejida, como materias primas para adhesivos, como aditivos para masas ligantes hidráulicas como yeso o hormigón, como aditivos para materiales para la construcción de arcilla o barro, para la producción de membranas y similares. Asimismo, pueden ser empleadas mezclas de polímeros en forma de partículas de polvo, sólidas que pueden ser obtenidas mediante secado de tales dispersiones acuosas y son útiles además como aditivos para un gran número de campos de aplicación como por ejemplo para la modificación de plásticos, como aditivos para cemento, como componentes para tóner, como aditivos en aplicaciones electrofotográficas y similares. La preparación de tales dispersiones acuosa de polímeros ocurre típicamente mediante una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados.

Se ha mostrado que las dispersiones de polímeros con cadenas de polímeros entrelazadas poseen propiedades ventajosas para muchas de las aplicaciones mencionadas. El entrelazamiento de las cadenas de polímero puede ocurrir tanto durante, como también, después de la polimerización en emulsión. El primero se denomina como entrelazamiento interno y el último se denomina como entrelazamiento externo. Son ejemplos de entrelazamiento interno la polimerización por radicales libres de monómeros monoinsaturados, en presencia de monómero poliinsaturados, que actúan como agentes de entrelazamiento.

EP 1 134 240 describe por ejemplo polimerizados de agente ligante pobres en olor, que pueden ser procesados en ausencia de disolvente, que son obtenidos mediante polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados, de los cuales por lo menos uno es un monómero con efecto entrelazante, con por lo menos dos grupos vinilo no conjugados.

Para el entrelazamiento externo se emplean por regla general polímeros con determinados grupos funcionales o reactivos, que se introducen mediante los correspondientes monómeros modificados. Dependiendo del tipo de grupos funcionales o reactivos, se causa, a continuación de la polimerización, el entrelazamiento mediante irradiación o mediante adición en particular de aditivos reactivos o iónicos. Como agentes iónicos de entrelazamiento encuentran uso en particular sales de zinc y calcio.

En la EP1 419 897 se describen materiales de impresión para la impresión por chorro de tinta con una capa que absorbe la tinta, la cual incluye un polímero que puede ser dispersado en agua o es soluble en agua. El polímero contiene una unidad de monómero que se repite, el cual esta en capacidad de quelar el ácido bórico por medio de un grupo funcional que contiene nitrógeno y un grupo hidroxilo mediante formación de un anillo con 5 o 6 miembros. Las dispersiones de polímeros descritas poseen sólo unas muy limitadas posibilidades de aplicación y en particular no son adecuadas como componentes para colorantes de pinturas y adhesivos.

La US 4,544,699 describe una mezcla adhesiva que contiene una dispersión acuosa de un copolímero que es producida a partir de cloruro de vinilideno y un monómero con un grupo hidroxilo, así como un agente de entrelazamiento el cual puede ser ácido bórico o sales del ácido bórico. Debido a la elevada proporción de cloruro de vinilideno y la limitación al entrelazamiento promovido por grupos hidroxilo, las mezclas son adecuadas sólo para aplicaciones muy específicas como adhesivos.

La presente invención se basa en el objeto en proveer dispersiones acuosas de polímero a base de agentes ligantes con mejoradas propiedades de aplicación técnica. En particular estas deberían otorgar a las películas de revestimiento generadas con agentes de pintura anticorrosiva un efecto mejorado para la inhibición de la corrosión, así como hacer posibles propiedades optimizadas de adhesión y cohesión de los adhesivos.

De modo sorprendente se encontró que este objeto se logra mediante el empleo de mezclas de agentes ligantes, que contienen polímeros con grupos COOH- o CONH₂ así como ácido bórico o una sal de ácido bórico.

De lo mencionado se deriva que es un primer objeto de la invención una mezcla acuosa de agentes ligantes, que contiene

a) un polímero insoluble en agua (P) en forma de partículas de polímero dispersas con una temperatura de transición vítrea en el rango de -50°C a 50°C, obtenible mediante polimerización por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M incluyen:

5 • 80 a 99,9 % en peso, referido al peso total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado neutro con baja solubilidad en agua, y

• 0,1 a 20 % en peso, referido al peso total de los monómeros M, de por lo menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, el cual porta por lo menos un grupo carboxilo y/o por lo menos un grupo carboxamido (CONH₂);

y

b) ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico.

10 Otro objeto de la invención es una mezcla sólida de agentes ligantes, que contiene un polímero (P) insoluble en agua, como se definió previamente, en forma de un polvo así como ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico.

15 Las mezclas de agentes ligantes de la invención son adecuadas para la formulación de agentes de cobertura anticorrosivos con protección mejorada ante la corrosión. Mediante el empleo de las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención pueden obtenerse además adhesivos con, por regla general, propiedades de adhesión y cohesión buenas y compaginadas, estos adhesivos, como formulaciones de un componente, exhiben una elevada estabilidad durante el almacenamiento. Además las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención otorgan a los cementos mejoradas propiedades físicas, en particular resistencia mejorada, como fuerza tensil y fuerza de rasgado, y hacen posible revestimientos de cobertura con elevada adhesión y buena resistencia a la abrasión.

20 En consecuencia, otro objeto de la presente invención hace referencia al empleo de una mezcla de agentes ligantes, como se definió previamente, en agentes de cobertura.

Otro objeto de la presente invención hace referencia al empleo de una mezcla de agentes ligantes, como se definió previamente, en adhesivos.

Otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de una mezcla de agentes ligantes, como se definió previamente, en cementos.

25 Otros objetos de la invención hacen referencia a las aplicaciones de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un revestimiento unido a polímeros, el cual como agente ligante contiene un polímero (P) insoluble en agua, así como el empleo de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un adhesivo que contiene un polímero (P) insoluble en agua.

30 Dichos polímeros insolubles en agua están presentes en los agentes de revestimiento o bien en los adhesivos empleados para la producción de revestimientos, en forma de partículas de polímero dispersas. Los polímeros P en forma de partículas se obtienen típicamente mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M incluyen los monómeros mencionados previamente y en lo que sigue, en las cantidades allí indicadas.

35 Otro objeto de la invención se refiere a métodos para la preparación de las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención, que incluyen las etapas

A) preparación de una dispersión acuosa de un polímero (P) insoluble en agua con una temperatura de transición vítrea en el rango de -50°C a 50°C, mediante polimerización por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados; y

B) adición de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico a la dispersión de polímero obtenida en la etapa A) o durante su preparación.

40 Otros objetos de la invención son los agentes de cobertura, adhesivos y cementos empleados preferiblemente, descritos a continuación, que contienen una mezcla de agentes ligantes acordes con la invención.

En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo" incluye grupos alquilo de cadena recta y ramificada, especialmente con 1 a 30 átomos de carbono, es decir "alquilo C₁-C₃₀".

5 Son grupos alquilo de cadena corta adecuados por ejemplo grupos alquilo C₁-C₇ de cadena recta o ramificada, preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆ y particularmente preferido grupos alquilo C₁-C₄. Entre ellos se cuentan en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, etc.

10 Son por ejemplo grupos alquilo de cadena larga adecuados grupos alquilo C₈-C₃₀ de cadena recta y ramificada, preferiblemente grupos alquilo C₈-C₂₀. Preferiblemente son radicales alquilo predominantemente lineales, como están presentes también en ácidos grasos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes de origen natural o sintéticos. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo y n-nonadecilo. La expresión alquilo incluye radicales alquilo no sustituidos y sustituidos.

Los usos precedentes para alquilo aplican de manera correspondiente también para grupos alquilo en alcohol, alquilamina y ácidos grasos de alcanos.

15 En el marco de la presente invención, la expresión "alquileo" representa grupos alcanodiilo de cadena recta o ramificada con 1 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,2-propileno, etc.

20 En el marco de la presente invención se denominan amidas y di-amidas primarias compuestos con uno o dos grupos amido -CONH₂, en los cuales el átomo de nitrógeno unido al átomo de carbono del carbonilo no porta, aparte de hidrógeno, ningún otro sustituyente.

25 La mezcla de agentes ligantes acorde con la invención contiene un polímero (P) insoluble en agua o bien sea, en el caso de una mezcla acuosa, en forma de partículas dispersas de polímero o, en el caso de una mezcla sólida, en forma de un polvo. Los polímeros (P) se obtienen mediante polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros M incluyen por lo menos un monómero M1 neutro soluble en agua monoetilénicamente insaturado y por lo menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, el cual porta por lo menos un grupo COOH y/o por lo menos un grupo CONH₂.

30 En el marco de la presente invención se entiende por ácido bórico los monómeros de ácido bórico así como sus oligómeros descendientes, en particular ácido dibórico, ácido tribórico, ácido ciclotribórico, ácido tetrabórico, ácido pentabórico, ácido hexabórico, ácido decabórico, ácido dodecabórico y oligómeros superiores con por regla general hasta 20 átomos de boro. Se entiende por sales de ácido bórico, en lo que sigue también nombrados boratos, en relación a las sales del ácido bórico, en particular sus sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de alquilamonio y e hidroxialquilamonio, que pueden contener dado el caso otros aniones como tal vez halogenuros. Se entiende aquí por una sal de alquilamonio una sal de mono, di, tri o tetraalquilamonio, cuyos radicales alquilo tienen independientemente uno de otro 1 a 10 y preferiblemente 1 a 4 átomos de C. Se entiende por una sal de hidroxialquilamonio aquí una sal de mono, di, tri o tetraalquilamonio, cuyos son radicales alquilo tienen 1 a 10 y preferiblemente 1 a 4 átomos de C, donde uno o varios radicales alquilo portan por lo menos un grupo hidroxilo.

Por regla general, se entiende por monómeros con baja solubilidad en agua aquellos monómeros cuya solubilidad en agua desionizada a 25°C y 1 bar no supera 60 g/l y en particular 30 g/l y típicamente está en el rango de 0,1 a 30 g/l (25°C, 1 bar).

Los monómeros M1 son neutros, es decir en el medio acuoso ellos no están en forma protonada ni actúan como ácidos.

40 El monómero M1 incluye un doble enlace monoetilénicamente insaturado y es elegido preferiblemente de entre ésteres y diésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcanos C₁-C₃₀, ésteres de vinil o alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos vinilaromáticos, amidas y diamidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o dialquilaminas C₁-C₃₀ y mezclas de ellas.

Otros monómeros M1 adecuados son por ejemplo halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno y mezclas de ellos.

45 Son ésteres y diésteres adecuados de ácidos mono y dicarboxílicos α,β-etilénicamente insaturados con alcanos C₁-C₃₀, metil(met)acrilato, metiletacrilato, etil(met)acrilato, etiletacrilato, n-propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, sec.-butil(met)acrilato, tert.-butil(met)acrilato, tert.-butiletacrilato, n-hexil(met)acrilato, n-heptil(met)acrilato, n-octil(met)acrilato, 1,1,3,3-tetrametilbutil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, n-nonil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, n-undecil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, miristil(met)acrilato, pentadecil(met)acrilato, palmitil(met)acrilato, heptadecil(met)acrilato, nonadecil(met)acrilato, araquinil(met)acrilato, behenil(met)acrilato, lignoceril(met)acrilato, cerotinil(met)acrilato, melisinil(met)acrilato, palmitleil(met)acrilato, oleil(met)acrilato, linolil(met)acrilato, linolenil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, dimetilmaleato, dietil(met)maleato, di-(n-propil)-maleato, diisopropilmaleato, di-(n-

butil)-maleato, di-(n-hexil)-maleato, di-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-maleato, di-(n-nonil)- maleato, ditridecilmaleato, dimiristilmaleato, dipentadecilmaleato, dipalmitilmaleato, diaraquinilmaleato y mezclas de ellos.

5 Son ésteres adecuados de vinilalcohol y alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀ por ejemplo vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinillaurato, vinilestearato, viniléster del ácido versático, alilformiato, alilacetato, alilpropionato, alilbutirato, alillaurato y mezclas de ellos.

Son compuestos vinilaromáticos adecuados estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno, en particular estireno.

10 Son amidas y diamidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀ adecuadas N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(tert.-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil) (met)acrilamida, N-etilhexil(met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil(met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitil(met)acrilamida, N-heptadecil(met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-araquinil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignoceril(met)acrilamida, N-cerotinil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-palmitoleil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met) acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida, N,N'-dimetilmaleidiamida, N,N'-ditiilmaleidiamida, N,N'-dipropilmaleidiamida, N,N'-di-(tert.-butil)-maleidiamida, N,N'-di-(n-octil)-maleidiamida, N,N'-Di-(n-nonil)-maleidiamida, N,N'-ditridecilmaleidiamida, N,N'-dimiristilmaleidiamida, N,N,N',N'-tetrametilmaleidiamida, N,N,N',N'-tetraetilmaleidiamida y mezclas de ellos.

15

20 Son halogenuros de vinilo y halogenuros de vinilideno adecuados cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de ellos.

25 Preferiblemente al menos un monómero M1 es elegido de entre ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₁₀ y compuestos vinilaromáticos , en particular entre alquilacrilatos C₁-C₁₀ y alquilmetacrilatos C₁-C₁₀, compuestos vinilaromáticos y alquinitrilos C₁-C₁₀ y especialmente entre metilacrilato, n-butilacrilato, etilhexilacrilato, metilmetacrilato, estireno y acrilonitrilo.

30 De acuerdo a una forma preferida de ejecución de la invención, el polímero (P) incluye en forma copolimerizada por lo menos un monómero M1 y en particular por lo menos dos monómeros M1, que son elegidos de entre ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀ y compuestos vinilaromáticos. De acuerdo a una forma particularmente preferida de ejecución, el polímero (P) contiene en forma copolimerizada por lo menos un monómero M1.1 y por lo menos un monómero M1.2, donde al menos un monómero M1.1 es elegido de entre alquilacrilatos C₁-C₁₀ y preferiblemente de entre metilacrilato, n-butilacrilato y etilhexilacrilato, y donde al menos un monómero M1.2 es elegido de entre alquilmetacrilatos C₁-C₁₀ y compuestos vinilaromáticos y preferiblemente de entre metilmetacrilato y estireno.

35 Preferiblemente la proporción de los monómeros M1, referida a la cantidad total de los monómeros M, se encuentra en el rango de 80 a 99,9 % en peso, en particular en el rango de 85 a 99,9 % en peso y particularmente preferido en el rango de 90 a 99,5 % en peso.

40 Además para aplicaciones en cementos, en agentes de cobertura y en adhesivos para coberturas rígidas de pisos, como por ejemplo parqué, se prefieren en particular polímeros (P) en los cuales la relación en peso de monómeros M1.1 y M1.2 copolimerizados está en el rango de 25:1 a 1:20, preferiblemente en el rango de 15:1 a 1:10 y especialmente en el rango de 5:1 a 1:3. En particular para aplicaciones como adhesivos en coberturas rígidas para pisos se prefieren polímeros (P) que contienen 50 a 100 % en peso y preferiblemente 80 a 100 % en peso de monómeros M1.1 así como 0 a 50 % en peso y preferiblemente 0 a 20 % en peso de monómeros M1.2 en forma copolimerizada.

45 Los monómeros M2 son elegidos de acuerdo con la invención de entre monómeros M2.1 monoetilénicamente insaturados con por lo menos uno, por ejemplo 1, 2 o 3 grupos carboxilo (-COOH) y monómeros M2.2 monoetilénicamente insaturados con por lo menos uno, por ejemplo 1, 2 o 3 grupos amido (-COONH₂). Los monómeros M2.1 pueden ser empleados para la preparación de los polímeros (P) también en forma de sus sales y en el caso de los ácidos di- o tri carboxílicos también en forma de sus anhídridos.

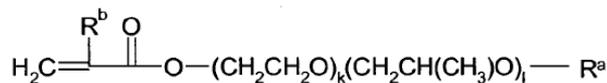
Los monómeros M2.1 son elegidos preferiblemente de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados.

50 Los monómeros M2.2 son elegidos preferiblemente de entre amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.

- 5 Son por ejemplo ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ dicarboxílicos C₃-C₈ y tricarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferiblemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo monometiléster de ácido maleico. Se prefieren particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ellos.
- Son amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados adecuadas en particular acrilamida, metacrilamida, maleidiamida, diamida de ácido fumárico y mezclas de ellas.
- 10 Preferiblemente al menos un monómero M2 es elegido de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y metacrilamida, en especial entre ácido acrílico y acrilamida.
- De acuerdo a una forma preferida de ejecución, al menos un monómero M2 incluye por lo menos un monómero M2.1, preferiblemente con un grupo carboxilo, y dado el caso por lo menos un monómero M2.2. De acuerdo con una forma de ejecución particularmente preferida M2 incluye tanto por lo menos un monómero M2.1 con un grupo carboxilo como también por lo menos un monómero M2.2. Según otra forma preferida de ejecución M2 incluye por lo menos un monómero M2.2.
- 15 De acuerdo a otra forma preferida de ejecución, la invención incluye el polímero (P) en forma copolimerizada de por lo menos dos monómeros M2, que son elegidos de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados. De acuerdo a una forma particularmente preferida de ejecución, el polímero (P) contiene en forma copolimerizada por lo menos un monómero M2.1 y por lo menos un monómero M2.2., donde al menos un monómero M2.1 es elegido preferiblemente de entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y en particular de entre ácidos alquénicos C₃-C₄, y donde al menos un monómero M2.2. es elegido preferiblemente de entre amidas primarias de ácidos C₃-C₈ monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados y en particular de entre amidas de ácidos alquénicos C₃-C₄.
- 20 Son polímeros (P) preferidos a aquellos en los cuales la proporción de los monómero M2 está en el rango de 0,1 a 20 % en peso, particularmente preferido en el rango de 0,2 a 15 % en peso y en particular en el rango de 0,5 a 10 % en peso, referido en cada caso al peso total del monómero M empleado para la polimerización. La relación en peso de los monómeros M2.1 y M2.2 copolimerizados en polímeros (P) está comúnmente en el rango de 25:1 a 1:50, preferiblemente en el rango de 10:1 a 1:20 y en particular en el rango de 2:1 a 1:4.
- 25 Los monómeros M pueden adicionalmente a los monómero M1 y M2 incluir por lo menos un monómero M3, el cual es elegido de entre monómeros M3.1 monoetilénicamente insaturados, que contienen un grupo hidroxilo, monómeros M3.2 monoetilénicamente insaturados que contienen por lo menos un grupo urea y monómeros M3.3 monoetilénicamente insaturados que portan por lo menos un grupo oligo- o polialquilen C₂-C₄ éter.
- 30 La proporción de los monómeros M3, referida a la cantidad total de los monómeros M, está típicamente en el rango de 0 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0 a 9,5 % en peso, por ejemplo en el rango de 0,1 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0,2 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0,5 a 9,5 % en peso.
- 35 Los monómeros M3.1 son elegidos preferiblemente de entre hidroxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados e hidroxialquilamidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados.
- 40 Son hidroxialquilésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados por ejemplo 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmetacrilato, 3-hidroxiethylacrilato, 3-hidroxiethylmetacrilato, 3-hidroxiethylacrilato, 3-hidroxiethylmetacrilato, 4-hidroxiethylacrilato, 4-hidroxiethylmetacrilato, 6-hidroxiethylacrilato, 6-hidroxiethylmetacrilato, 3-hidroxi-2-ethylhexilacrilato, 3-hidroxi-2-ethylhexilmetacrilato y mezclas de ellos.
- 45 Son hidroxialquilamidas adecuadas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados por ejemplo N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, N-(2-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(2-hidroxiethyl)etacrilamida, N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, N-(2-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(3-hidroxiethyl)acrilamida, N-(3-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(3-hidroxiethyl)acrilamida, N-(3-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(4-hidroxiethyl)acrilamida, N-(4-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(6-hidroxiethyl)acrilamida, N-(6-hidroxiethyl)metacrilamida, N-(3-hidroxi-2-ethylhexil)acrilamida, N-(3-hidroxi-2-ethylhexil)metacrilamida, N-metil-N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(2-hidroxiethyl)etacrilamida, N-metil-N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(4-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(4-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(6-hidroxiethyl)acrilamida, N-metil-N-(6-hidroxiethyl)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxi-2-ethylhexil)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxi-2-ethylhexil)metacrilamida y mezclas de ellos.
- 50

Son monómeros M3.2 adecuados por ejemplo N-vinilurea, N-(2-acriloxietil)-imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

Son monómeros M3.3 adecuados por ejemplo los monoésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con oligo- o bien poli-C₂-C₄-alquilenéteres de la fórmula general (A)



(A)

5

donde

la secuencia de las unidades de óxido de alquileo es cualquiera,

k y l representan independientemente uno de otro un número entero en el rango de 0 a 100, preferiblemente en el rango de 0 a 50 y

10 en particular en el rango de 0 a 50, donde la suma de k y l es al menos 3, en particular 4, por ejemplo 3 a 200 y en particular 4 a 100,

R^a representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈ o arilo C₆-C₁₄, y

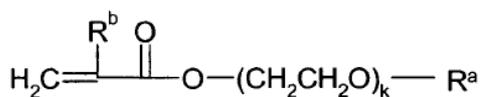
R^b representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈, en particular hidrógeno o metilo.

15 Preferiblemente k representa un número entero de 3 a 50, en particular 4 a 30. Preferiblemente l representa un número entero de 0 a 30, en particular 0 a 20. De modo particularmente preferido l = 0. De modo particularmente preferido la suma de k y l está en el rango de 3 a 50 y en particular en el rango de 4 a 40.

Preferiblemente R^a en la fórmula (A) representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo. De modo particularmente preferido R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

20 Preferiblemente R^b representa hidrógeno o metilo.

Preferiblemente al menos un monómero M3 es elegido de entre los monómeros M3.1 hidroxialquil C₂-C₄ éster de ácidos alquénicos C₃-C₅, el monómero M3.2 2-ureidometacrilato y los monómeros M3.3 de la fórmula general (A')



(A')

donde

25 k representa un número entero de 4 a 40, R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y R^b representa hidrógeno o metilo.

Los polímeros preferidos (P) se obtienen mediante una polimerización en la cual la proporción de los monómeros M3.1 está en el rango de 0 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0 a 9,5 % en peso, por ejemplo en el rango de 0,1 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0,2 a 9,5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

30 Además son polímeros (P) preferidos a aquellos en los cuales la proporción de los monómeros M3.2 está en el rango de 0 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0 a 9,5 % en peso, por ejemplo en el rango de 0,1 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0,2 a 9,5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

Además son polímeros preferidos (P) aquellos en los cuales la proporción de los monómeros M3.3 está en el rango de 0 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0 a 9,5 % en peso, por ejemplo en el rango de 0,1 a 19,9 % en peso, en particular en el rango de 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente en el rango de 0,2 a 9,5 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

- 5 El polímero (P) empleado de acuerdo con la invención puede, aparte de los monómeros monoetilénicamente insaturados previamente mencionados, incluir también pequeñas cantidades de monómeros con varias insaturaciones etilénicas, lo cual en la preparación del polímero conduce a un entrelazamiento interno. Sin embargo, la proporción de tales monómeros no supera por regla general 1 % en peso, en particular 0,5 % en peso y especialmente 0,1 % en peso, referido a la cantidad total del monómero M que constituye el polímero. Son ejemplos de monómeros con varias insaturaciones etilénicas los di- y triésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular los bisacrilatos de di- y trioles y los trisacrilatos de tri y tetraoles, por ejemplo los bisacrilatos y los bismetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles, vinil y alilésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, vinil y alilésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, así como N,N-dialilaminas con hidrógeno o un grupo alquilo como otros constituyentes en el nitrógeno, en particular N,N-dialilamina y N,N-dialil-N-metilamina. Preferiblemente el polímero (P) empleado de acuerdo con la invención no incluye sin embargo ningún monómero con varias insaturaciones etilénicas.

- 10 Otros monómeros M adecuados son por ejemplo ácidos fosfónicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácidos estirenosulfónicos y sus derivados, como por ejemplo ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico, así como las sales, en particular las sales de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos de los ácidos previamente mencionados, como por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio.

La proporción de monómeros M, en la cual son ácidos fosfónicos, sulfónicos o sus sales, referida a la cantidad total de los monómeros M, está en el rango de 0 a 2 % en peso y preferiblemente es $\leq 0,1$ % en peso.

- 25 En una forma preferida de operación de la presente invención el polímero está constituido, referido a la cantidad total de los monómeros M, en por lo menos 98 % en peso, en particular en por lo menos 99,5 % en peso y especialmente en por lo menos 99,9 % en peso o 100 % en peso de monómeros M monoetilénicamente insaturados, donde los monómeros M incluyen en este caso preferiblemente los siguientes monómeros:

- 30 • 80 a 99,9 % en peso, frecuentemente 85 a 99,9 % en peso, en particular 90 a 99,9 % en peso y especialmente 90 a 99,5 % en peso de monómero M1, el cual es elegido de entre monómeros neutros monoetilénicamente insaturados de baja solubilidad en agua y en particular de entre ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanos C_1 - C_{30} y compuestos vinilaromáticos;

- 35 • 0,1 a 20 % en peso, frecuentemente 0,2 a 15 % en peso, en particular 0,5 a 10 % en peso y especialmente 0,5 a 8 % en peso de monómeros M2, que son elegidos de entre monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo carboxilo y/o por lo menos un grupo carboxamido ($CONH_2$) y en particular es elegido de entre ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados y/o amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C_3 - C_8 monoetilénicamente insaturados así como sus mezclas;

así como dado el caso:

- 40 • 0 a 19,9 % en peso, en particular 0 a 14,8 % en peso y especialmente 0 a 9,5 % en peso de monómeros M3.1, por ejemplo 0,1 a 19,9 % en peso, en particular 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente de 0,2 a 9,5 % en peso, que son elegidos de entre monómeros monoetilénicamente insaturados con un grupo hidroxilo y en particular de entre hidroxialquil C_2 - C_4 ésteres de ácidos C_3 - C_5 alquénicos;

y/o:

- 45 • 0 a 19,9 % en peso, en particular 0 a 14,8 % en peso y especialmente 0 a 9,5 % en peso de monómeros M3.2, por ejemplo 0,1 a 19,9 % en peso, en particular 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente de 0,2 a 9,5 % en peso, que son elegidos de entre monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo urea, en particular de entre N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-;

y/o:

- 50 • 0 a 19,9 % en peso, en particular 0 a 14,8 % en peso y especialmente 0 a 9,5 % en peso de monómeros M3.3, por ejemplo 0,1 a 19,9 % en peso, en particular 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente de 0,2 a 9,5 % en peso, que son elegidos de

entre monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo oligo- o poli-C₂-C₄-alquilenéter, en particular de entre los monómeros previamente mencionados de la fórmula general (A');

Donde la cantidad total del monómero M3 está típicamente en ≤ 20 % en peso, en particular ≤ 15 % en peso y especialmente ≤ 10 % en peso, por ejemplo 0,1 a 19,9 % en peso, en particular 0,1 a 14,8 % en peso y especialmente de 0,2 a 9,5 % en peso, cuando los monómeros M incluyen uno o varios monómeros M3.

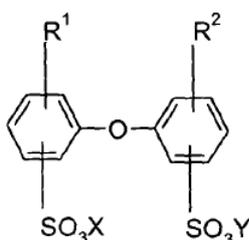
Aparte de los polímeros, las dispersiones acuosas de polímero contienen típicamente aún por lo menos una sustancia superficialmente activa para la estabilización de las partículas de polímero. Entre estas se cuentan emulsificantes iónicos y no iónicos así como coloides protectores o bien estabilizantes iónicos y no iónicos. Se entiende por emulsificantes, a diferencia de los coloides protectores, sustancias superficialmente activas cuyo peso molecular (promedio aritmético) está comúnmente por debajo de 2000 g/mol y especialmente por debajo de 1500 g/mol. Nuevamente en los coloides protectores son comúnmente polímeros solubles en agua con un peso molecular promedio aritmético por encima de 2000 g/mol, por ejemplo en el rango de 2000 a 100000 g/mol y en particular en el rango de 5000 a 50000 g/mol. Evidentemente pueden emplearse coloides protectores y emulsificantes en mezcla.

La cantidad de sustancias superficialmente activas esta comúnmente en el rango de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 5 % en peso referida a 100 % en peso de polímero o bien 100 % en peso del monómero M que constituye el polímero.

Preferiblemente las dispersiones de polímeros empleadas de acuerdo con la invención contienen exclusivamente emulsificantes. En particular se ha probado cuando la dispersión de polímeros contiene como sustancias superficialmente activas una combinación de por lo menos un emulsificante aniónico y por lo menos uno no iónico. Por regla general, los emulsificantes no son polimerizables, es decir ellos no exhiben ningún grupo etilénicamente insaturado que pueda ser polimerizado en una polimerización por radicales libres. Sin embargo una parte o la cantidad total de los emulsificantes puede ser polimerizable. Tales emulsificantes polimerizables contienen grupos etilénicamente insaturados y son emulsificantes no iónicos o aniónicos. Los emulsificantes no iónicos polimerizables son elegidos preferiblemente de entre alcoxilatos C₂-C₃ de alquenoles, en particular de prop-2-en-1-ol, y monoésteres de ácidos mono o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con polialquilen C₂-C₃ éteres, donde el grado de alcoxilación es en cada caso 3 a 100. Los emulsificantes aniónicos polimerizables son elegidos preferiblemente de entre los correspondientes semiésteres de ácido sulfúrico y ácido fosfórico de los emulsificantes polimerizables no iónicos previamente mencionados.

Entre los emulsificantes aniónicos no polimerizables se cuentan comúnmente ácidos carboxílicos alifáticos con, por regla general, al menos 10 átomos de C así como sus sales, en particular sus sales de amonio y de metales alcalinos, ácidos sulfónicos alifáticos, aralifáticos y aromáticos con por regla general por lo menos 6 átomos de C así como sus sales, en particular sus sales de amonio y metales alcalinos, semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles y alquifenoles etoxilados así como sus sales, en particular sus sales de amonio y metales alcalinos así como fosfatos de alquilo, aralquilo y arilo incluyendo semiésteres de ácido fosfórico de alcanoles y alquifenoles.

Son ejemplos de emulsificantes aniónicos adecuados: sales de metales alcalinos de ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈), de semiésteres de ácido sulfúrico de alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈). Son también ejemplos de emulsificantes adecuados los compuestos indicados en lo que sigue de la fórmula general



donde R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son simultáneamente hidrógeno, y X y Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. Preferiblemente R¹ y R² son hidrógeno o radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, donde R¹ y R² no son ambos simultáneamente hidrógeno. X y Y son preferiblemente iones sodio, potasio o amonio, donde se prefiere particularmente sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos en los cuales X y Y son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es hidrógeno o tiene uno de los significados diferentes de hidrógeno indicados para R¹. Frecuentemente se emplean mezclas industriales,

que exhiben una proporción de 50 a 90 % en peso del producto con un solo grupo alquilo, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marcas registradas de la compañía Dow Chemical Company).

5 Típicamente son emulsificantes no iónicos adecuados alcanoles etoxilados con 8 a 36 átomos de C en el radical alquilo, mono, di y trialkuilfenoles etoxilados con típicamente 4 a 12 átomos de C en los radicales alquilo, donde los alcanoles y alquilfenoles etoxilados exhiben típicamente un grado de etoxilación en el rango de 3 a 50.

Otros emulsificantes adecuados se encuentra por ejemplo en Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, pp. 192 a 208.

10 De acuerdo con la invención, son dispersiones acuosas de polímeros, es decir el polímero está presente como fase heterogénea en forma de partículas finamente divididas de una fase acuosa homogénea. Como sustancias superficialmente activas, aparte de agua así como de las sustancias auxiliares típicamente empleadas en la preparación, ácidos, bases, productos de degradación de la reacción de polimerización, la fase acuosa homogénea puede contener aún pequeñas cantidades de disolventes orgánicos miscibles en agua. La proporción de los componentes, mencionados por último, típicamente no supera 1 % en peso, referida al peso total de la dispersión.

15 Los productos en la dispersión acuosa de polímeros pueden ser productos inmediatos de una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres o una dispersión secundaria. En ello, la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres puede ser ejecutada también como la denominada polimerización por miniemulsión, es decir los monómeros que van a ser polimerizados son empleados en forma de una miniemulsión acuosa, donde las pequeñas gotas de monómeros exhiben un diámetro muy pequeño (diámetro promedio volumétrico de las gotas de la emulsión de monómero < 1 µm, en particular < 0,6 µm). Se entiende por una dispersión secundaria una dispersión acuosa de polímeros, cuyo polímero es producido
20 primero en una polimerización en solución o en otra forma y a continuación es dispersado o emulsificado en un medio acuoso, dado el caso mediante eliminación del disolvente orgánico de la polimerización en solución. Considerando las aplicaciones, se prefieren las dispersiones de polímeros que fueron producidas por medio de polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.

25 Para las dispersiones de polímeros empleadas de acuerdo con la invención ha probado ser ventajoso aplicarles el método descrito a continuación de una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de los monómeros M que constituyen el polímero (P). Por este método se ejecuta una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de los monómeros M etilénicamente insaturados según un método de adición de monómero, donde preferiblemente en el reactor de polimerización se coloca por lo menos un polímero semilla en forma de partículas. En esta relación "colocar" significa que el polímero semilla se añade bien sea antes del comienzo de la polimerización o es formado antes de la verdadera
30 polimerización en emulsión en el reactor de polimerización mediante polimerización in-situ por emulsión.

Por un método de adición de monómero se entiende aquí y en lo que sigue, que se coloca por lo menos 90 % y en particular por lo menos 95 % del monómero que va a ser polimerizado bajo condiciones de polimerización en un reactor de polimerización, en el cual se encuentra ya un primer polímero semilla en forma de partículas, típicamente en forma de una dispersión acuosa del polímero semilla.

35 Bajo el concepto "polímero semilla", el experto entiende un polímero finamente dividido en forma de una dispersión acuosa de polímeros. El promedio ponderado del tamaño de partícula del polímero semilla empleado en el método acorde con la invención (promedio ponderado, valor d_{50}) está típicamente por debajo de 200 nm, frecuentemente en el rango de 10 a 150 nm y en particular en el rango de 20 a 120 nm. La composición de monómeros del polímero semilla es de importancia secundaria. Son adecuados tanto polímeros semilla que están constituidos predominantemente de monómeros
40 vinil aromáticos y en particular de estireno (denominada semilla de estireno), como también polímeros semilla que están constituidos predominantemente de alquilacrilatos C_1-C_{10} - y/o alquilmetacrilatos C_1-C_{10} , por ejemplo de una mezcla de butilacrilato y metilmetacrilato. Aparte de estos monómeros principales, que suman típicamente por lo menos 80 % en peso y en particular por lo menos 90 % en peso del polímero semilla, los polímeros semilla pueden contener copolimerizados también monómeros diferentes de ellos, en particular aquellos con una elevada solubilidad en agua, por ejemplo
45 monómeros con por lo menos una función ácido y/o monómeros neutros con elevada solubilidad en agua. Por regla general, la proporción de tales monómeros no supera 20 % en peso y en particular 10 % en peso y está, en tanto estén presentes, típicamente en el rango de 0,1 a 10 % en peso, referida a la cantidad total del monómero que constituye el polímero semilla.

50 La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres ocurre típicamente en presencia de sustancias superficialmente activas como se describió antes. Preferiblemente en el método acorde con la invención se emplean exclusivamente emulsificantes. En particular, como sustancia superficialmente activas, se ha probado emplear una combinación de por lo menos un emulsificante aniónico y por lo menos uno no iónico.

Típicamente, las sustancias superficialmente activas son empleadas en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, en particular en cantidades de 0,2 a 5 % en peso, referidas al peso del monómero M que va a ser polimerizado.

Los iniciadores empleados para la polimerización en emulsión por radicales libres son comúnmente sustancias solubles en agua que forman radicales.

Son iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión, compuestos orgánicos o inorgánicos de peróxido, es decir compuestos con por lo menos un grupo peróxido o hidroperóxido, por ejemplo sales de amonio y de metales alcalinas de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert-butilhidroperóxido.

Son también sistemas iniciadores adecuados los denominados iniciadores de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox consisten en al menos un agente reductor en la mayoría de los casos inorgánico y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante es por ejemplo el previamente mencionado compuesto de peróxido. El agente reductor es por ejemplo una sal de metal alcalino del ácido de azufre, como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas de ácidos de diazofre como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, como acetona bisulfito o agentes reductores como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden ser usados empleando compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden ocurrir en varios estados de valencia. Por ejemplo son sistemas de iniciador comunes ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) /peroxodisulfato de sodio, tert-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, tert-butilhidroperóxido/Na-ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes reductores, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

Generalmente los iniciadores mencionados son empleados en forma de soluciones acuosas, donde se determina la concentración inferior mediante la cantidad de agua razonable en la dispersión y se determina la concentración superior mediante la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, particularmente preferido 1,0 a 10 % en peso, respecto a la solución.

La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,2 a 5 % en peso, respecto a los monómeros que van a ser polimerizados. También para la polimerización en emulsión pueden encontrar aplicación varios diferentes iniciadores.

En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 1 % en peso, respecto a los monómeros M que van a ser polimerizados. Mediante lo mencionado se reduce la masa molar del polimerizado. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol como tert.-butilmercaptano, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, etilésteres del ácido tioglicólico, mercaptopropiltrimetoxisilano y tert.-dodecilmercaptano. Dado el caso es ventajoso no añadir el regulador en el curso de la polimerización durante un largo periodo de tiempo, por ejemplo de manera paralela a la adición del monómero M. La adición puede ocurrir con tasa continua de adición o tasa creciente o decreciente de adición.

El método acorde con la invención es ejecutado como método de adición, es decir por lo menos 90 % de los monómeros M que van a ser polimerizados es añadido en el curso de la polimerización bajo condiciones de polimerización al reactor de polimerización. La adición puede ocurrir de manera continua o por etapas. En el curso de la polimerización puede cambiarse la composición de monómeros una vez, varias veces o continuamente (modo de operación en gradiente).

Preferiblemente en el método acorde con la invención se procede de modo que se coloca un polímero semilla generado de manera externa en forma de una dispersión acuosa, dado el caso junto con agua. De modo alternativo puede producirse de antemano in-situ el polímero semilla mediante polimerización en emulsión, preferiblemente empleando una pequeña cantidad parcial de los monómero M. Después de la alimentación o síntesis del polímero semilla, en caso de que no haya ocurrido aún, se calienta a la temperatura de polimerización y entonces se añade una cantidad parcial del iniciador de polimerización, por ejemplo 1 a 20 % en peso y en particular 5 a 15 % en peso, referida a la cantidad total del iniciador. Puede procederse también de modo que se añade primero la cantidad parcial del iniciador de polimerización y a continuación se calienta a la temperatura de polimerización. Preferiblemente en este punto de tiempo el reactor de polimerización contiene menos de 5 % en peso de los monómeros M que van a ser polimerizados. A continuación ocurre la adición de los monómeros que van a ser polimerizados al reactor de polimerización bajo condiciones de polimerización. La adición ocurre comúnmente sobre un período largo del tiempo de por lo menos 30 minutos, por ejemplo 30 minutos a 10 h, en particular en un periodo de tiempo de 1 h a 6 h. Como ya se aclaró, la adición puede ocurrir con tasa de adición constante, creciente o decreciente. Según una primera forma preferida de ejecución, la adición ocurre al comienzo de la polimerización con tasa creciente de adición. Según otra forma de ejecución así mismo preferida del método acorde con la invención, la adición ocurre con tasa constante de adición. Los monómeros pueden ser añadidos como tales. Preferiblemente, la adición de los monómeros ocurre en forma de una emulsión acuosa de monómeros, que contiene típicamente por lo menos una parte, preferiblemente por lo menos 70 % en peso de las sustancias superficialmente activas empleadas en la polimerización por emulsión. Típicamente, esta emulsión de monómero exhibe un contenido de monómeros en el rango de 60 a 85 % en peso y en particular en el rango de 65 a 80 % en peso. En principio es posible añadir al reactor de polimerización los monómeros o bien la emulsión de monómeros por varias adiciones, donde la composición de monómeros de las adiciones individuales puede ser diferente una de otra. Sin embargo por regla general es suficiente añadir los monómeros al reactor de polimerización como mezcla en una adición. En tanto se añadan los monómeros al reactor de polimerización en forma de una emulsión acuosa, puede ser ventajoso emulsificar recientemente

los monómeros inmediatamente antes de su adición y de acuerdo a su adición al reactor de polimerización, por ejemplo según un método continuo. Puede producirse también primero la emulsión de monómeros y a continuación introducir con la tasa deseada de adición en el reactor de polimerización.

5 Comúnmente, de manera paralela a la adición de monómero ocurre la adición de por lo menos una cantidad parcial o de la cantidad total del iniciador de polimerización. Típicamente se agrega al reactor de polimerización por lo menos 80 % del iniciador de polimerización necesario para la polimerización en emulsión, en particular 85 a 95 % del iniciador de polimerización, en el curso de la reacción de polimerización. La adición del iniciador de polimerización puede ocurrir con tasa constante de adición o con una tasa de adición que se modifica, por ejemplo una tasa de adición decreciente o creciente.

10 La temperatura de polimerización y presión de polimerización son de importancia secundaria. La polimerización en emulsión ocurre típicamente a temperaturas en el rango de 30 a 130, preferiblemente en el rango de 50 a 100°C. La presión de polimerización está comúnmente en el rango de la presión normal, es decir a presión ambiente, sin embargo puede estar también ligeramente por encima o por debajo de ella, por ejemplo en el rango de 800 a 1500 mbar.

El medio de polimerización puede consistir tanto sólo en agua como también en mezclas de agua y disolventes miscibles con ella como metanol. Preferiblemente se emplea sólo agua.

15 Por regla general, se aconseja realizar, después de la terminación de la verdadera reacción de polimerización, es decir después de la terminación de la adición de los monómero que van a ser polimerizados o bien después de un rendimiento de los monómero que se encuentran en el reactor de polimerización de al menos 95 %, una desodorización química y/o física para eliminar los monómeros no polimerizados. Por regla general, se ejecuta por lo menos desodorización química. Se entiende por una desodorización química una fase posterior a la polimerización, la cual mediante adición de por lo menos
20 otro iniciador de polimerización, en particular se desencadena uno de los sistemas de iniciador Redox previamente mencionados. Para ello se conocen métodos como por ejemplo de DE-A-4435422, DE-A-4435423 así como DE-A-4419518. La disminución de los monómeros residuales puede ocurrir también mediante medidas combinadas de una desodorización química y física, donde se ejecuta preferiblemente la desodorización física a continuación de la desodorización química. La dispersión de polímeros así obtenida contiene preferiblemente menos de 1500 ppm, en particular menos de 1000 ppm y particularmente preferido menos de 500 ppm fracciones orgánicas volátiles TVOC. Se entiende por TVOC (compuestos orgánicos volátiles totales) todos los compuestos orgánicos con un punto de ebullición de
25 máximo 250°C a 1 bar. La determinación del contenido residual de volátiles ocurre típicamente según DIN55649.

30 Ha probado ser ventajoso cuando se estabiliza la dispersión acuosa de polímeros después de su preparación mediante adición de una sustancia aniónica superficialmente activa. Para esto se prefieren los dialquilésteres del ácido sulfosuccínico o bien sus sales, en particular las sales de sodio, en particular los dialquilésteres del ácido sulfosuccínico con 6 a 12 átomos de C en cada radical alquilo. Típicamente a continuación de la polimerización en emulsión se añade a la dispersión de polímeros 0,05 a 2 % en peso y en particular con 0,1 a 1 % en peso de una tal sustancia superficialmente activas aniónica.

Por regla general se estabiliza además la dispersión acuosa de polímeros con un biocida.

35 El contenido de materia seca de las dispersiones acuosas de polímeros empleados de acuerdo con la invención está comúnmente de 30 a 80 % en peso, preferiblemente 40 a 75 % en peso y especialmente de 45 a 75 % en peso.

40 Las partículas de polímero presentes en las dispersiones acuosas de polímeros empleados de acuerdo con la invención tienen por regla general un promedio ponderado de tamaño de partícula de 0,05 a 1 µm, preferiblemente de 0,1 a 0,8 µm y en particular de 0,1 a 0,6 µm. Las partículas pueden exhibir tanto una distribución monomodal de tamaño de partículas, por consiguiente una distribución de Gauss con sólo un máximo, o una distribución polimodal con por lo menos dos máximos pronunciados, que se diferencian por regla general en por lo menos 0,05 µm.

45 Para la preparación de la dispersiones de polímeros con distribución polimodal puede referirse a los correspondientes métodos conocidos del estado de la técnica. Por ejemplo puede modificarse el método previamente descrito de una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, de modo que en el curso de la polimerización ya una parte de los monómeros está polimerizada, se agrega una gran cantidad de emulsificante, el cual inicia la formación de una nueva generación de partículas. Tal método es conocido por ejemplo a partir de la EP 8775. De modo alternativo puede también procederse de modo que al comienzo de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres se añade primero un polímero semilla 1 en forma de partículas y entonces en el curso de la polimerización se agrega por lo menos otro polímero semilla 2 en forma de una dispersión acuosa.

50 Los polímeros (P) empleados en el método acorde con la invención, que están presentes comúnmente en dispersión o como polvo, exhiben preferiblemente un promedio ponderado de peso molecular M_w en el rango de aproximadamente 10.000 a 20.000.000 y preferiblemente en el rango de aproximadamente 50.000 a 10.000.000. La determinación de la masa molar puede ocurrir en ello mediante cromatografía de permeación en gel con un estándar como polimetilmetacrilato.

La temperatura de transición vítrea T_g del polímero (P) depende de la aplicación deseada y está por regla general en el rango de -60°C a 60°C , preferiblemente en el rango de -50°C a 50°C y particularmente preferido en el rango de -40°C a 50°C .

5 Las dispersiones acuosas de polímero previamente descritas son adecuados de manera particular como componentes del agente ligante en las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención.

Aparte de un polímero (P) en forma de una dispersión acuosa o un polvo, la mezcla de agentes ligantes acorde con la invención contiene adicionalmente ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico.

10 En el marco de esta invención son sales de ácido bórico preferidas las sales del ácido monobórico y ácido bórico oligomérico con hasta 20 átomos de boro, como por ejemplo las sales del ácido dibórico, ácido tribórico, ácido tetrabórico, ácido pentabórico, ácido hexabórico, ácido decabórico o el ácido dodecabórico. Se prefieren las sales de metales alcalinos, en particular las sales de sodio. Igualmente se prefieren las sales de amonio, sales de alquilamonio y sales de hidroxialquilamonio, como se definió anteriormente, donde los radicales alquilo en las sales de alquilamonio y las sales de hidroxialquilamonio exhiben en cada caso preferiblemente no más de 8 y en particular no más de 4 átomos de C. Son preferidas aquellas sales de alquilamonio y sales de hidroxialquilamonio que exhiben en total no más de 10 y especialmente no más de 8 átomos de C. Son ejemplos de sales de ácido bórico en particular Na_3BO_3 , Na_2HBO_3 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, boracita ($\text{Mg}_3[\text{Cl}|\text{BO}_3|\text{B}_6\text{O}_{10}]$) y bórax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$).

15 Las cantidades de ácido bórico y/o borato presentes en las mezclas de agentes ligantes de la invención son por regla general de 0,05 a 15 % en peso, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso y especialmente 0,1 a 5 % en peso respecto al polímero (P).

20 Para el efecto ventajoso del ácido bórico y/o del borato, no es crítico el valor de pH de las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención. Sin embargo, por regla general, el valor de pH está en el rango de 2 a 10.

El ácido bórico y/o los boratos pueden ser añadidos antes, durante o a continuación de la polimerización del polímero (P). De modo alternativo ellos pueden ser añadidos también en la preparación de la mezcla de agentes ligantes.

25 Para la preparación de una mezcla acuosa de agentes ligantes se añade el ácido bórico y/o el borato preferiblemente a una dispersión de polímero del polímero (P) en forma sólida, en forma de una dispersión o una solución y se distribuyen allí de manera uniforme. En ello, típicamente la adición ocurre en forma sólida o como solución acuosa. Una mezcla sólida de agentes ligantes es obtenida preferiblemente mediante secado de una mezcla acuosa de agentes ligantes. Según otra forma preferida de proceder se producen ellas mediante mezcla de un polímero (P) en polvo con ácido bórico y/o el borato.

30 El ácido bórico y borato imparten a las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención propiedades ventajosas para diferentes campos de aplicación. Por ejemplo, como se describe en detalle a continuación, las mezclas de agentes ligantes, como componentes de coberturas protectoras contra la corrosión, mejoran su efecto anticorrosivo y como componentes de formulaciones de adhesivos mejoran sus propiedades de adhesión y cohesión.

35 Para la invención es de importancia secundaria cómo pueden explicarse los efectos ventajosos del ácido bórico y del borato en el plano molecular. Sin embargo se presume que el ácido bórico y borato entran en interacción no covalente con grupos funcionales del polímero (P), en particular con grupos carboxilo, carboxamido e hidroxilo. Las interacciones se basan presumiblemente principalmente en enlaces de puente de hidrógeno y enlaces iónicos. De acuerdo con ello, una molécula de ácido bórico o bien de borato tiene interacción con dos o varios grupos funcionales del polímero (P) y con ello desarrollan un efecto de entrelazamiento. Además se presume que las propiedades ventajosas mencionadas de las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención así como de la película de revestimiento de allí obtenida se atribuyen a las mencionadas interacciones no covalentes y en cierto modo reversibles. De este modo se puede sugerir por ejemplo que la elevada dureza con simultánea elevada flexibilidad de la película de revestimiento formada a partir del agente de cobertura acorde con la invención, se basa en la distribución reversible de los puntos de entrelazamiento generados por el ácido bórico o borato en el polímero (P). En ello el ácido bórico y borato imparten a la película, una dureza ventajosa debido por un lado al entrelazamiento y por otro lado, debido a la capacidad de abrir enlaces en una posición del polímero y formarlos nuevamente en otra posición, elevada flexibilidad y baja susceptibilidad a la ruptura.

40 Las propiedades industriales de aplicación de películas de revestimiento que se basan en las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención se modifican mediante variación en la cantidad de ácido bórico y/o borato. Por ejemplo mediante la optimización de la cantidad de borato puede llevarse al máximo una propiedad específica del agente de cobertura, como por ejemplo la adhesión de la pintura sobre la capa base, o puede realizarse una ponderación de diferentes propiedades, como tal vez adhesión y cohesión de un adhesivo, correspondiente a los requerimientos.

50

- 5 Las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención son adecuadas para una multiplicidad de aplicaciones en las cuales como agentes ligantes se emplean comúnmente dispersiones acuosas de polímeros, por ejemplo colorantes de pinturas, en masas para estucado de papel, en sistemas de revestimiento para cuero y para cuerpos moldeados minerales, en capas base para el revestimiento de metales, como agentes ligantes en la producción de fieltros, como materias primas para adhesivos, aditivos para masas ligantes hidráulicas como yeso o hormigón, como aditivos para materiales de construcción de arcilla o limo, para la producción de membranas y similares.
- Las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención, en particular las acuosas, están para el uso preferiblemente en agentes acuosos de cobertura. De acuerdo con ello, otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de las mezclas de agentes ligantes aquí descritas en formulaciones para agentes de cobertura.
- 10 Las mezclas de agentes ligantes que están para el uso en los agentes de cobertura contienen polímeros (P), cuyas temperaturas de transición vítrea T_g están típicamente en el rango de 0°C a 50°C, preferiblemente en el rango de 5°C a 45°C y en particular en el rango de 5°C a 40°C.
- 15 Las formulaciones de agentes de cobertura pueden contener, aparte de las mezclas de agentes ligantes, otros aditivos como son comunes en agentes de cobertura a base de dispersiones acuosas de polímeros. Entre ellos se cuentan pigmentos, materiales de relleno, otras sustancias auxiliares y dado el caso polímeros adicionales que forman película.
- 20 Son por ejemplo pigmentos adecuados pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, Lithopone (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxido de hierro, hollín, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt.
- 25 Aparte de los pigmentos inorgánicos, los colorantes en dispersión acordes con la invención pueden contener también pigmentos colorantes orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón Van Dyk, rojo toluidina, rojo para, amarillo permanente, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusión de aire para el aumento de la dispersión de la luz, como las dispersiones Rhopaque®.
- 30 Son materiales de relleno adecuados por ejemplo aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio etc. En los agentes de cobertura se prefieren materiales de relleno naturales finamente divididos. Los materiales de relleno pueden ser empleados como componentes individuales. Sin embargo en la práctica han probado particularmente su eficacia las mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los agentes de cobertura brillantes exhiben por regla general sólo pequeñas cantidades de materiales de relleno muy finamente divididos o no contienen materiales de relleno.
- 35 Pueden emplearse también materiales de relleno finamente divididos para aumentar la fuerza de cobertura y/o para economizar pigmentos blancos. Para ajustar la fuerza de cobertura del tono de color y de la profundidad de color se emplean preferiblemente mezclas de pigmentos colorantes y materiales de relleno.
- Entre las sustancias auxiliares comunes se cuentan, aparte de los emulsificantes empleados en la polimerización, también agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o de anhídrido maleico, polifosfonatos, como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico sodio así como sales del ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.
- 40 Otras sustancias auxiliares adecuadas son agentes de nivelación, antiespumantes, biocidas y espesantes. Son espesantes adecuados por ejemplo espesantes de asociación, como espesantes de poliuretano. Preferiblemente la cantidad del espesante es inferior a 1 % en peso, particularmente preferido inferior a 0,6 % en peso, referido al contenido de materia seca del agente de cobertura.
- 45 La proporción de los pigmentos puede ser descrita mediante la concentración volumétrica de pigmentos (PVK). La PVK describe la relación del volumen pigmentos (VP) y materiales de relleno (VF) al volumen total, consistente en el volumen de agente ligante (VB), pigmentos y materiales de relleno de una película seca de revestimiento, en porcentaje: $PVK = (VP + VF) \times 100 / (VP + VF + VB)$ (ver Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 15, p. 667). En virtud del PVK, los agentes de cobertura se clasifican por ejemplo como sigue:
- | | |
|---|---------------------------|
| Pintura interior altamente rellena, resistente al lavado, blanco/mate | aproximadamente ≥ 85 |
| 50 Pintura interior, resistente a la fricción, blanco/mate | aproximadamente 60-85 |
| Pintura de brillo medio, mate sedoso | aproximadamente 30-60 |

Pintura de brillo medio, brillante sedoso	aproximadamente 25-35
Pintura de alto brillo	aproximadamente 15-25
Pintura para fachadas exteriores, blanca	aproximadamente 45-55
Laca clara	0

5 Los agentes de cobertura acordes con la invención pueden estar presentes por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (lacas claras) o un sistema pigmentado.

Un objeto de la invención se refiere a un agente de cobertura en forma de una mezcla acuosa que contiene:

- por lo menos una mezcla de agentes ligantes acorde con la invención,
- por lo menos un material inorgánico de relleno y/o por lo menos un pigmentos inorgánico,

10 - por lo menos una sustancia auxiliar, y
-agua.

Se prefiere un agente de cobertura que contiene:

- 10 a 60 % en peso de por lo menos una mezcla de agentes ligantes acorde con la invención,
- 10 a 70 % en peso de un material inorgánico de relleno y/o pigmento inorgánico,

15 - 0,1 a 20 % en peso de sustancias auxiliares comunes, y
-agua hasta 100 % en peso.

20 Una modalidad de la presente invención son agentes de cobertura en forma de un color en dispersión. Los colores en dispersión contienen por regla general 30 a 75 % en peso y preferiblemente 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Bajo esto se entienden todos los componentes de la preparación que no son agua, pero por lo menos el peso total de agente ligante, material de relleno, pigmento, disolventes difícilmente volátiles (punto de ebullición por encima de 220 °C), por ejemplo plastificante, y sustancias poliméricas auxiliares. De ellos cuentan por ejemplo

- a) 3 a 90 % en peso, en particular 10 a 60 % en peso, de la dispersión de polímeros (PD) acorde con la invención,
- b) 0 a 85 % en peso, preferiblemente 5 a 60 % en peso, en particular 10 a 50 % en peso, de por lo menos un pigmento inorgánico,
- 25 c) 0 a 85 % en peso, en particular 5 a 60 % en peso, de sustancias inorgánicas de relleno y
- d) 0,1 a 40 % en peso, en particular 0,5 a 20 % en peso, de agentes auxiliares comunes.

30 Las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención son adecuadas en particular para la producción de pinturas de fachadas con una PVK en el rango de 30 a 65 o pinturas interiores con una PVK en el rango de 65 a 80. Además ellas son particularmente adecuadas para la producción de pinturas con brillo sedoso o un alto brillo, que tienen por ejemplo un PVK en el rango de 12 a 35 %, preferiblemente 15 a 30 %.

35 La preparación de los agentes de cobertura acordes con la invención ocurre de manera conocida mediante mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla comunes para ello. Se ha probado exitosamente preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de pigmentos, agua y dado el caso los agentes auxiliares, y a continuación mezclar primero el agente ligante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa de los polímeros con la pasta de pigmentos o bien la dispersión de pigmentos.

El agente de cobertura acorde con la invención puede ser aplicado de manera conocida sobre sustratos, por ejemplo mediante estucado, atomización, inmersión, enrollado, racleado, etc.

El agente de cobertura acorde con la invención es empleado preferiblemente como agente de cobertura para construcciones, es decir para el revestimiento de edificios o partes de edificios. En ello pueden ser capas base minerales como revoques, placas de yeso o cartón enyesado, mampostería o hormigón, madera, materiales de madera, metal o papel, por ejemplo papel pintado o plástico, por ejemplo PVC.

- 5 Se prefiere el empleo de los agentes de cobertura acordes con la invención para el revestimiento de partes interiores de edificaciones, por ejemplo empleo para redes interiores, puertas interiores, artesonado, barandas para escaleras, muebles etc.

10 Así mismo se prefiere la aplicación de las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención para la formulación de agentes de cobertura anticorrosivos, a partir de los cuales pueden producirse pinturas con mejorada protección contra la corrosión. Los agentes de cobertura anticorrosivos son adecuados como capas base que inhiben la corrosión (imprimación). De modo alternativo, mediante aplicación directa sobre la superficie metálica (aplicaciones "directas al metal" o DTM) con ellos se alcanzan, por consiguiente sin aplicación previa de una capa base, coberturas con buena adherencia y elevado poder anticorrosivo.

15 Los agentes de cobertura acordes con la invención se distinguen por fácil manipulación, buenas propiedades de procesamiento y elevado poder de cobertura. Los agentes de cobertura son además bajos en contaminantes. Ellos tienen buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo una buena estabilidad al agua, buena adherencia en húmedo, buena resistencia al bloqueo, una buena capacidad para pintar y en la aplicación muestran una buena fluidez. Los agentes de cobertura son también estupendamente adecuados para la preparación de revestimientos anticorrosivos.

20 Las pinturas producidas a partir de agentes de cobertura acordes con la invención se distinguen por buena adherencia con simultánea buena estabilidad a la fricción. Las pinturas mencionadas poseen además en general una elevada flexibilidad y una buena fragilidad, que les hace posible adaptarse por ejemplo para una capa base de trabajo.

Además, las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención son para su uso preferiblemente en aditivos. De acuerdo con ello otro objeto de la presente invención se refiere a la aplicación de las mezclas de agentes ligantes aquí descritas, en las formulaciones de adhesivos.

25 Las formulaciones de adhesivos son producidas preferiblemente con mezclas acuosas de agentes ligantes y pueden consistir en estas exclusivamente. Sin embargo, las formulaciones de adhesivos pueden contener, aparte de las mezclas acuosas de agentes ligantes también otros aditivos, como son comunes en adhesivos a base de dispersiones acuosas de polímeros. Entre estos se cuentan materiales de relleno, colorantes, incluyendo pigmentos, modificadores de fluidez, espesantes, biocidas y dado el caso otras sustancias auxiliares. Previamente ya se mencionaron ejemplos de tales aditivos.

30 Otros aditivos adecuados para las formulaciones de adhesivos son por ejemplo retardantes de fraguado, como tal vez gluconato de sodio, así como promotores de adhesividad (resinas que generan pegajosidad). Además las formulaciones de adhesivos pueden contener aditivos adicionales con aplicación específica, como por ejemplo cemento en adhesivos para baldosas y coberturas similares para pisos y paredes.

35 Por ejemplo son promotores de adhesividad resinas naturales, como resina de colofonia y derivados producidos de ella mediante dismutación, isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Estos pueden estar presentes en forma de su sal (con por ejemplo iones contrarios mono o polivalentes) o preferiblemente en su forma esterificada. Los alcoholes que son empleados para la esterificación pueden ser mono o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotiol, pentaeritritol. Además encuentra aplicación como promotores de adhesividad también resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos a base

40 de compuestos con CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno y viniltolueno. Como promotores de adhesividad pueden emplearse también poliacrilatos que exhiben un bajo peso molar. Preferiblemente estos poliacrilatos tienen un promedio ponderado de peso molecular M_w inferior a 30000. Los poliacrilatos consisten preferiblemente en al menos 60, en particular al menos 80 % en peso de alquil C_1-C_8 (met) acrilatos. Los promotores de adhesividad preferidos son resinas de colofonia naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia consisten en parte de manera predominante en ácido abiético o derivados del ácido abiético. La cantidad en peso de promotores de adhesividad es preferiblemente de 0 a 100 partes en peso. Se prefieren particularmente 0 a 50 partes en peso referidas a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

50 Los adhesivos acordes con la invención pueden contener uno o varios promotores de adhesividad o estar libres de promotores de adhesividad. En caso de que se les añadan promotores de adhesividad, éstos por regla general reemplazan una parte del polímero (P).

Las dispersiones acuosas de polímeros empleadas para formulaciones de adhesivos acordes con la invención exhiben por regla general un contenido de materia seca de 45 a 80 % en peso, preferiblemente de 50 a 75 % en peso y en particular de 55 a 72 % en peso.

Un objeto de la invención se refiere a un adhesivo en forma de una mezcla acuosa que contiene:

- 20 a 70 % en peso de por lo menos una mezcla de agentes ligantes de la invención,
 - 0 a 60 % en peso de por lo menos una sustancia inorgánica de relleno y/o por lo menos un pigmento inorgánico,
 - 0 a 30 % en peso de por lo menos otra sustancia auxiliar, y
- 5 -agua hasta 100 % en peso.

Las mezclas de agentes ligantes y adhesivos acordes con la invención son adecuadas básicamente para la producción de revestimientos adhesivos sobre cualquier sustrato como papeles, plástico, por ejemplo PVC, capas base minerales como revoques, yeso o cartón enyesado, mampostería o hormigón, madera, materiales de madera o metal.

10 El espesor de los adhesivos depende del propósito deseado de aplicación y está típicamente en el rango de 1 a 500 μm , en particular en el rango de 2 a 250 μm o 5 a 200 μm , de modo correspondiente con un revestimiento de 1 a 500 g/m^2 , en particular 2 a 250 g/m^2 y especialmente 5 a 200 g/m^2 .

15 Las mezclas de agentes ligantes o bien adhesivos pueden ser aplicadas sobre los sustratos que van a ser revestidos por medio de métodos comunes, por ejemplo mediante enrollado, racleado, estucado, vertimiento etc. Es posible también aplicar las dispersiones de polímeros o bien adhesivos primero sobre una lámina de liberación, por ejemplo un papel de liberación y con este aplicar la capa de adhesivo sobre el sustrato deseado. En agua presente en la mezcla es eliminada típicamente de manera corriente, por ejemplo mediante secado a temperaturas en el rango de 10 a 150°C, en particular en el rango de 15 a 100°C.

20 Las mezclas de agentes ligantes y adhesivos acordes con la invención son adecuadas en particular para la unión de coberturas flexibles de pisos, como por ejemplo coberturas textiles de pisos, por ejemplo alfombras, coberturas de linoleo, caucho, poliolefina, CV y PVC, como también coberturas rígidas de pisos, como por ejemplo parquet y baldosas. De allí que ellas son empleadas preferiblemente para la unión de estas capas de cobertura de pisos sobre en particular las capas base minerales arriba mencionadas o capas base de madera o materiales de madera.

25 Las temperaturas de transición vítrea T_g de los polímeros (P) empleados para los adhesivos para pisos acordes con la invención están típicamente en el caso de los adhesivos para coberturas flexibles $< -5^\circ\text{C}$, preferiblemente $< -10^\circ\text{C}$ y en particular $< -15^\circ\text{C}$, así como en el caso de los adhesivos para coberturas rígidas, en particular parquet, típicamente $< 20^\circ\text{C}$, preferiblemente $< 15^\circ\text{C}$ y en particular $< 10^\circ\text{C}$.

30 Los adhesivos acordes con la invención tienen muy buenas propiedades de adherencia, en particular una buena adhesión a los sustratos que van a ser unidos y una alta cohesión (firmeza interior en la capa de adhesivo). Ellos tienen además facilidad de manipulación y tienen buenas propiedades de procesamiento. Considerando la adhesión de coberturas flexibles para pisos, respecto a los adhesivos del estado de la técnica ellos se distinguen por una claramente elevada estabilidad al desprendimiento manteniendo no modificadas otras buenas propiedades, en particular la adhesión rápida en húmedo y adhesión rápida en seco. Respecto a su empleo como adhesivos para coberturas rígidas de pisos, los adhesivos acordes con la invención exhiben una mejorada resistencia final.

35 La aplicación acorde con la invención de ácido bórico y/o borato al entrelazamiento externo de polímeros hace posible también formular los aditivos de la invención como formulaciones mono-componente estables al almacenamiento. En contraste con ello para adhesivos del estado de la técnica, el agente de entrelazamiento que forma enlaces covalentes tiene que ser almacenado en un segundo componente separado, puesto que de otro modo el conduce a endurecimiento irreversible prematuro.

40 Para determinados campos de aplicación es ventajoso, en lugar de las mezclas acuosas de agentes ligantes acordes con la invención, emplear una mezcla de agentes ligantes en forma de polvo, la cual contiene un polímero (P) insoluble en agua, como se definió aquí y ácido bórico o una sal del ácido bórico. Tales polvos pueden ser producidos por ejemplo eliminando de la mezcla acuosa de agentes ligantes el agua y dado el caso otros componentes volátiles, preferiblemente mediante un método convencional de secado para la producción de polvos, en particular mediante un método de secado por atomización. De modo alternativo puede transformarse una dispersión acuosa de los polímeros primero en un polvo
 45 mediante un método adecuado de secado y durante o después del método de secado añadir al polvo la cantidad deseada de ácido bórico o una sal del mismo. Estas mezclas de agentes ligantes en polvo están para el uso por ejemplo en cementos, a los cuales ellas imparten propiedades materiales ventajosas, en particular estabilidad mejorada, como fuerza tensil y fuerza de rasgado.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la invención.

Ejemplos

La determinación de la transmisión de luz (valor LD) ocurrió por vía fotométrica con un fotómetro a una dilución al 0,01 % en peso de la dispersión a 23°C.

5 La determinación del diámetro promedio de partícula ocurrió según el método descrito por H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), pp. 67-88 a 23°C sobre una dilución al 0,1-0,5 % en peso (respecto al contenido de materia seca, transmisión de luz de aproximadamente 10 %) de la dispersión de polímeros por medio de ultracentrífuga (tipo Beckmann modelo XL) en una rampa de campo de sedimentación de 600 a 40000 rpm correspondiente a una aceleración de 2250 a 150000 g empleando una óptica de turbidez (ver también W. Mächtle y L. Börger en "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlin, 2006), W. Mächtle en Analytical Ultracentrifugation en Biochemistry and Polymer Science: S.E. Härting et al. (editor), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, S. 147-175 o bien en W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). Como agente de dilución sirvió D2O con aproximadamente 0,1 a 0,5 g/l, por ejemplo 0,5 g/l de emulsificante K30 (sal de sodio de un alcanosulfonato).

15 La determinación del diámetro promedio de partícula fue hecha también por medio de una cromatografía hidrodinámica (HDC) empleando un equipo para analizar la distribución de tamaño de partícula (PSDA, Varian Deutschland GmbH) con un cartucho del tipo Nr.2 (estándar) a una longitud de onda de 254 nm. La temperatura fue de 23 °C y el tiempo de medición 480 segundos.

20 La determinación de la viscosidad según Brookfield ocurrió siguiendo la DIN EN ISO 3219 por medio de un viscosímetro de rotación (Rheometer Physica MCR 301 con intercambiador de muestras y sistema de medición CC27 de la compañía Anton Paar) a 23° y una tasa de corte de 0 a 500 seg^{-1} . El valor está indicado a 100 seg^{-1} .

25 Los análisis dinámicos-mecánicos (DMA) fueron hechos con un aparato de análisis reométrico de sólidos RSA II en un rango de medición de temperatura de -30 °C a +200 °C; una tasa de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia f de 1 Hz. Para la película de dispersión que va a ser medida se determinaron los módulos dinámicos E', los módulos de pérdida E'' y tan δ (geometría de la muestra: 34,5 mm de longitud, 6,0 mm de ancho, espesor entre 0,645 y 0,975 mm). Las mediciones fueron presentadas de manera gráfica mediante aplicación de E', E'' y tan δ contra la temperatura. De las gráficas E'' se determinó la temperatura de transición vítrea.

La determinación de la temperatura de transición vítrea ocurrió por medio de DMA o según el método descrito en ASTM 3418/82 por medio de DSC mediante determinación de la denominada temperatura de punto medio.

30 I preparación de las dispersiones de polímeros

Sustancias de partida:

- Solución de biocida 1: Actacid MBS (Thor GmbH);

- solución de biocida 2: Actacid MV (Thor GmbH);

35 - solución de emulsificante 1: Dowfax® 2A1 (Dow Chemicals): disulfonato de óxido de alquildifenilo, solución al 45 % en peso;

- solución de emulsificante 2: C₁₃-oxoalcoholpolietoxilato con 8 unidades de óxido de etileno (EO));

- solución de emulsificante 3: sal de sodio de sulfato de alcohol graso polietilenglicoléter, solución al 32-34 % en peso;

- solución de emulsificante 4: sal de sodio del sulfato de lauriléter, solución al 27 % en peso.

Ejemplo de preparación 1: Dispersión de polímeros D1

40 En un recipiente de polimerización de 2 litros equipado con un dispositivo de dosificación, sistema de agitación y regulación de temperatura se colocaron 178,54 g de agua completamente desmineralizada (en lo que sigue agua desmineralizada) y 6,36 g de latex semilla de poliestireno (con un promedio ponderado de diámetro de partícula de 30 nm). Después se calentó el contenido con agitación a 95 °C y se añadieron conservando esta temperatura primero 3,25 g de la adición 2 y se dosificaron después la adición 1 y el resto de la adición 2 de manera paralela dentro de 2,75 horas con tasa constante de adición. Después de concluida la adición se agitó la mezcla de polimerización por otros 15 minutos, se añadieron entonces 45 2,40 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso y 7,00 g de agua desmineralizada y se agitó por otros 5

minutos. A continuación se añadieron 3,60 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 12,40 g de agua desmineralizada así como 4,58 g de una solución acuosa al 13,1 % en peso de bisulfito de acetona y 11,42 g de agua desmineralizada dentro de 1 hora. Se agitó la mezcla de polimerización por otros 15 minutos y se enfrió a continuación 30 °C. Después se añadió una mezcla de 3,90 g de la solución de biocida 1 y 1,04 g de la solución de biocida 2 y después 7,80 g de soda cáustica al 10 % en peso con agitación y se enfrió la mezcla de polimerización hasta temperatura ambiente.

5

Adición 1:

256,35 g Agua desmineralizada
 8,00 g Solución de emulsificante 1
 24,00 Solución de emulsificante 2

10

7,80 g Ácido acrílico
 18,00 g Solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
 336,00 g n-Butilacrilato
 247,20 g Metilmetacrilato

Adición 2:

15

41,63 Agua desmineralizada
 0.72 g Peroxodisulfato de sodio

La dispersión obtenida tenía un contenido de materia seca de 51,1 %, un valor de pH de 7,8 y una temperatura de transición vítrea T_g de 8 °C. El diámetro promedio de partícula (promedio volumétrico) fue de 209 nm, la transmisión de luz de 68% y la viscosidad 205 mPas.

20

Ejemplo de preparación 2: Dispersión de polímeros D2

En un recipiente de polimerización equipado con un dispositivo de dosificación, agitador y control de temperatura se colocaron 504,00 g de agua desmineralizada y 22,80 g de solución de emulsificante 3. Después se purgó el aparato con nitrógeno y se calentó la carga bajo agitación a 85 °C. Manteniendo esta temperatura se añadieron 65,15 g de la adición 1 y 4,63 g de la adición 3 y se agitó por 10 minutos. Después se dosificó el resto de adición 1 dentro de 105 minutos y paralelamente ello se añadió el resto de adición 3 dentro de 183 minutos con tasa constante de adición. Luego de la adición 1 se agregó la adición 2 dentro de 60 minutos con tasa constante de adición. Después de terminada la adición 3 se agitó la mezcla de polimerización por otros 15 minutos, se añadieron entonces 2,40 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso y 18,00 g de agua desmineralizada y se enfrió con agitación hasta 65 °C. A continuación se dosificaron dentro de 60 minutos 12,00 g de una solución acuosa al 10 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 9,60 g de una solución acuosa al 10 % en peso de ácido ascórbico y se añadieron entonces 1,20 g de una solución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno dentro de 10 minutos. Después se añadieron 54,00 g de agua desmineralizada, se dosificaron 12,00 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso dentro de 10 minutos y se enfrió. Cuando se alcanzó una temperatura de 35°C se añadieron 8,00 g de la solución de biocida 2.

25

30

Adición 1:

35

282,35 g Agua desmineralizada
 44,80 g Solución de emulsificante 3
 16,29 g Solución de emulsificante 4
 22,44 g Ácido acrílico
 309,60 g Etilhexilacrilato

40

410,40 g Estireno

Adición 2:

	177,60 g	Agua desmineralizada
	18,00 g	Solución de emulsificante 3
	10,29 g	Solución de emulsificante 4
5	7,44 g	Ácido acrílico
	176,40 g	Etilhexilacrilato
	180,00 g	Estireno
	93,60 g	Ureidometacrilato

Adición 3:

10	3,60 g	Peroxodisulfato de sodio
	47,83 g	Agua desmineralizada

La dispersión obtenida tenía un contenido de materia seca de 50,1 %, una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 22 °C y un valor de pH de 7,4. El diámetro promedio de partícula (por medio de HDC) fue de 97 nm, la transmisión de luz 83% y la viscosidad 697 mPa·s.

15 **Ejemplo de preparación 3: Dispersión de polímeros D3**

La dispersión de polímeros fue producida de manera análoga al método descrito previamente en el ejemplo de preparación 2, con la diferencia de que la adición 1 contenía adicionalmente 1,92 g de tert.-dodecilmercaptano y la adición 2 contenía adicionalmente 0,48 g de tert.-dodecilmercaptano.

20 La dispersión obtenida tenía un contenido de materia seca de 50,7%, una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 22 °C y un valor de pH de 7,4. El diámetro promedio de partícula (por medio de HDF) fue de 95 nm y transmisión de luz 86%.

Ejemplo 1: ensayos del entrelazamiento por medio de tetraborato

25 Para los ensayos de la influencia del borato sobre las propiedades de película de dispersiones de polímeros se produjeron mezclas acuosas de agentes ligantes de la invención añadiendo a la dispersión de polímeros D1 diferentes cantidades de tetraborato de sodio. La película obtenida de estas mezclas fue medida por medio de análisis dinámico-mecánico (DMA).

30 Mediante adición de solución acuosa al 6 a 10 % en peso de bórax se produjeron muestras de la dispersión de polímeros D1 con contenido de 0,2 % en peso, 0,5 % en peso o bien 1 % en peso de bórax. Se midieron la película de dispersión de estas muestras así como una muestra sin bórax mediante análisis DMA. Los valores E' determinados para temperaturas elegidas son listados en la tabla 1. Las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante las gráficas E'' son asimismo presentadas en la tabla 1.

Tabla 1

	Modo dinámico E' (x10 ⁵ Pa)			Tg (°C)
	20 °C	150 °C	200 °C	
Comparación (0 % en peso bórax)	407	1,90	0,881	8
0,2 % en peso de bórax	541	2,29	1,45	8

Tabla 1 (continuación)

	Modo dinámico E' (x10 ⁵ Pa)			Tg (°C)
	20 °C	150 °C	200 °C	
0,5 % en peso de bórax	565	3,61	2,12	11
1,0 % en peso de bórax	542	5,54	3,26	11

5 De la tabla 1 y la figura 1 se concluye que la adición de borato a 20 °C provocó un débil entrelazamiento, el cual se manifestó claramente desde aproximadamente 60 °C y fuertemente por encima de 150 °C. Con contenido creciente de borato de la dispersión aumentó el entrelazamiento. La temperatura de transición vítrea aumentó algo en el rango medio primero con contenido creciente de borato y alcanzó después una zona constante.

II Ejemplos de aplicación

A Agentes de revestimiento protectores contra la corrosión

Sustancias de partida:

- 10 • Antiespumante A: Byk® 022 (Byk Chemie GmbH): basado en una mezcla de polisiloxanos y materias sólidas hidrófobas en poliglicol;
- emulsificante A: Lutensit® A-EP (BASF SE): Semiéster ácido de ácido fosfórico de alcoholes grasos C₁₃ y C₁₅ alcoxlados con grupos óxido de alquileo 18-20 (relación de las unidades etoxilo y propoxilo aproximadamente 2:1);
- pigmento rojo A: Bayferrox 130M (Lanxess GmbH): óxido de hierro sintético alfa-Fe₂O₃;
- 15 • material de relleno A: Talco 20M2 (Finntalc): Talco;
- material de relleno B: Lithopone 30% L (Sachtleben Chemie GmbH): basado en sulfuro de zinc co-precipitado (aproximadamente 30 % en peso) y sulfato de bario (aproximadamente 70 % en peso);
- inhibidor de corrosión A: Heucofos® ZMP (Heubach GmbH): pigmento anticorrosivo sobre capa base de un hidrato básico de zinc-ortofosfato de molibdeno;
- 20 • inhibidor de corrosión B: Inhibidor de corrosión L1 (C.H. Erbslöh KG): formulación a base de diferentes componentes inhibidores de la corrosión como alcanolaminas, boratos y fosfatos;
- inhibidor de corrosión C: Halox® Flash-X® 350 (C.H. Erbslöh KG): inhibidor orgánico de corrosión ligera;
- espesante A: Collacral® PU85 (BASF SE): solución al 25 % en peso aproximadamente de un poliuretano en agua/butildiglicol (4:1).

25 Ejemplo 2: Agente de revestimiento protector contra la corrosión 1

30 Las formulaciones acordes con la invención KS 1 y KS 2 así como las formulaciones de comparación KS V, KS D2 y KS D3 fueron producidas según las formulaciones indicadas en la tabla 2. Para ello se mezclaron primero con un aparato de disolución (DISPERMAT®, VMA-Getzmann GmbH) las respectivas dispersiones de polímeros en presencia de esferas de vidrio con antiespumante A. A esta mezcla se añadió una solución de emulsificante A y amoníaco en agua y a continuación una mezcla del disolvente residual. Se dejó hinchar primero la mezcla obtenida y se dispersó entonces mediante adición de una mezcla de pigmento y los materiales de relleno. Se añadió después inhibidor de corrosión A, más antiespumante A e inhibidor de corrosión B en agua y se trató la suspensión en el banco de rodillos. Finalmente se homogeneizaron el espesante A, butildiglicol más agua y la formulación obtenida. Las formulaciones producidas eran capas base protectoras contra la corrosión típicas (capas base).

35 Para la preparación de las formulaciones KS 1 y KS 2 acordes con la invención se emplearon las mezclas acuosas de agentes ligantes WB 1 o bien WB 2:

ES 2 421 234 T3

WB 1: Producida mediante mezcla de 60,0 g de ácido bórico (5 ppm) con la dispersión de polímeros D3 arriba descrita. La dispersión obtenida tenía un contenido de materia seca de 48,9 % y valor de pH de 7,6.

WB 2: Producida mediante mezcla de 84,0 g de ditetraborato de sodio (7 ppm) con la dispersión de polímeros D3 arriba descrita. La dispersión obtenida tenía un contenido de materia seca de 47,6 % y un valor de pH de 7,5.

- 5 La dispersión de polímeros V es una dispersión acuosa aniónica estabilizada de un copolímero de metilmetacrilato, n-butilacrilato, ácido acrílico (1,3 % en peso) y acrilamida (1,5 % en peso) con una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 20°C.

Tabla 2: formulaciones de agente de revestimiento; cuando no se indique de otro modo, los valores numéricos corresponden a partes en peso.

Dispersión de polímeros / mezcla acuosa de agentes ligantes	KS 2	KS 1	KS D3	KS D2	KS V
V					335,88
D2				335,21	
D3			331,24		
WB 1		343,44			
WB 2	352,82				
Antiespumante A	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
Agua desmineralizada	35,16	35,16	35,16	35,16	35,16
Emulsificante A	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Amoníaco, conc.	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60
Fenoxipropanol	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
Nafta 180°-210°C	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
Pigmento rojo A	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0
Material de relleno A	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60
Material de relleno B	76,68	76,68	76,68	76,68	76,68
Inhibidor de corrosión A	49,26	49,26	49,26	49,26	49,26
Antiespumante A	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
Inhibidor de corrosión B/ Agua desmineralizada (1:1)	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
Espesante A	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22
Butilglicol	7,92	7,92	7,92	7,92	7,92
Más agua desmineralizada	55	55	65	80	35

Tabla 2 (continuación):

Dispersión de polímeros / mezcla acuosa de agentes ligantes	KS 2	KS 1	KS D3	KS D2	KS V
Valor de pH	8,5	8,4	8,5	8,4	9,6
Viscosidad (ICI-Rotothinner (esfera) a temp. amb.) [mPa·s]*	530	550	610	470	400
Concentración volumétrica de pigmento (PVK)	23%	23%	23%	23%	23%

Pruebas de aplicación industrial por medio de prueba de atomización de sal:

5 Primero se mezclaron las formulaciones de revestimiento que iban a ser evaluadas con en cada caso aproximadamente 0,8 partes en peso de una solución al 30 % del inhibidor de corrosión C en amoníaco al 15%. El agente de revestimiento así obtenido fue aplicado mediante racleado sobre láminas de acero cubiertas con zinc (ST 1405). Con cada agente de revestimiento se recubrieron en cada caso tres placas. Las láminas revestidas fueron almacenadas 6 días a temperatura ambiente y a continuación 1 día a una temperatura de 50 °C. El espesor de capa seca de la laca era en todos los casos superior a 60 µm. Cada 2 de las 3 placas de muestras fueron dotadas con una huella grabada hasta el sustrato de acero la cual corría de manera paralela en la separación de 30 mm a uno de los lados longitudinales de la placa, el ancho del grabado era de 0,5 mm. La cobertura con niebla de sal atomizada ocurrió según DIN EN ISO 7253 a 35 °C con una solución de NaCl al 5 % en peso por un periodo de tiempo de 696 horas. A continuación se evaluaron visualmente los cambios:

- Infiltración de la película de la cobertura en el grabado.
- 15 - Formación de burbujas tanto en el grabado como también en la superficie según DIN EN ISO 4628-2. Aquí se evaluó el número de las burbujas en una escala de M 0 para una pequeña burbuja a M 5 para muchas burbujas, donde M 1, M 2, M 3 y M4 definen los correspondientes escalones. Se evaluó el tamaño de las burbujas sobre una escala de S 1 para burbujas muy pequeñas a S 5 para burbujas muy grandes, donde S 2, S 3 y S 4 definen los correspondientes escalones.
- Desprendimiento de la laca del sustrato en el grabado.
- Corrosión subyacente en el grabado.
- 20 - Estabilidad de la adhesión: la prueba de estabilidad de la adhesión ocurrió mediante una prueba de corte cruzado según DIN EN ISO 2409 con un aparato de corte con una separación de corte de 1 mm. Se evaluó la adherencia sobre una escala de Gt 0 para ninguna adherencia a Gt 5 para completar adherencia, donde Gt 1, Gt 2, Gt 3 y Gt 4 definen los correspondientes escalones. Los valores indicados primero en cada caso en la Tabla 3 se refieren a la prueba directamente después de la prueba de atomización de sal en estado húmedo y el en cada caso segundo valor a la prueba después de 24 horas en el estado seco.

En la Tabla 3 se compilan los resultados.

Tabla 3: Prueba de atomización de sal

		KS 2b	KS 2a	KS V2	KSV1	KS V
Grabado	Infiltración [mm]	0	0	Nada para reconocer	Nada para reconocer	Nada para reconocer
	Burbujas [mm]	1,5-25	12-23	15-25	2-25	15-26
	Burbujas [Cantidad / Tamaño]	M 5 S 4-5	M 5 S 4-5	M 5 S 4-5	M 5 S 4-5	M 5 S 3
	Deslaminación [mm]	8-18	13-18	10-25	6,5-25	16-23
	Corrosión subyacente [mm]	8-18	13-18	10-25	2-25	16-23
Superficie	Burbujas [Cantidad / Tamaño]	M 5 S 4-	M 5 S 4-	M 5 S 4-	M 5 S 3-4	SM5 S 3
	Corte cruzado	Gt 0-1/ 1-2	Gt 0-1/ 1-2	Gt 0-2/ 1-2	Gt 0-3/ 1-2	Gt 5/ 5

5 Las lacas protectoras contra la corrosión KS 2a y KS 2b a base de agentes ligantes acordes con la invención muestran en la prueba de sal atomizada una baja formación de burbujas así como reducidos deslaminación y corrosión subyacente.

B. Adhesivos para coberturas de pisos

Sustancias de partida:

- Antiespumante I: Agitan® 282 (Münzing Chemie GmbH): combinación de hidrocarburos líquidos, ácido silícico hidrófobo, copolímeros sintéticos y emulsificantes no iónicos;
- 10 • antiespumante II: Lumiten® N-OG (BASF SE): solución de etoxilatos de alcoholes grasos no iónicos;
- gluconato de Na: retardante del curado (Merck-Schuchardt)
- agente auxiliar dispersante I: distribuidor de pigmento NL (BASF SE): solución acuosa al 35 % en peso de un poliacrilato de sodio;
- material de relleno I: Ulmer Weiss XM (Eduard Merkle GmbH & Co.): Carbonato de calcio;
- 15 • espesante I: Latekoll D® (BASF SE): dispersión aniónica de copolímeros de ácido acrílico-ésteres de ácido acrílico;
- fundido de resina: mezcla consistente en: 55 partes en peso de resina de colofonia polimerizada que no cristaliza (Dercol® M 10 B, DIAMANTINO MALHO & Ca), 35 partes en peso de ésteres de resina (Bremasin 1205, Robert Kraemer GmbH & Co. KG) y 10 partes en peso de polipropilenglicol (Pluriol® P 600 BASF SE);
- emulsificante I: Emulfor® FAS 30 (BASF SE): solución al 30 % en peso de sales de sodio de sulfatoéter de alcohol graso;
- 20 • humectante I: Emulan® HE 50 (BASF SE): etoxilatos de alcohol.

Ejemplo 3: Adhesivos para recubrimientos de pisos

Preparación de las formulaciones de adhesivos:

Las formulaciones de adhesivos I y II acordes con la invención fueron producidas según las formulaciones I o bien II indicadas a continuación mediante mezcla de dispersiones de polímeros, materiales de relleno, dado el caso promotores de adhesividad y otros aditivos. Así mismo se produjeron las correspondientes formulaciones de comparación I-V y II-V, que no contenían bórax pero que aparte de ello son idénticas con las formulaciones I y II.

5

Formulación I:

	Partes en peso
Dispersion A (s. u.)	53,0
Bórax	0,53
10 Antiespumante I	0,1
Antiespumante II	0,1
Gluconato de Na	0,5
Agente auxiliar dispersante I	0,5
Material de relleno I	45,0
15 Espesante I	0,8

Dispersión A: Dispersión corriente de polímeros producida mediante polimerización en emulsión de 71,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros, de n-butilacrilato, 25 % en peso de etilhexilacrilato, 3 % en peso de ácido metacrílico y 0,1 % en peso de acrilamida. Temperatura de transición vítrea: -44 °C, pH: 7 a 7,5, contenido de materia seca: 69%.

20

Formulación II:

	Partes en peso
Dispersion B (s. u.)	35,5
Bórax	0,36
Solución espesa al 1,4 % en peso	10,0
25 Fundido de resina	15,0
Emulsificante I	1,0
Antiespumante I	0,2
Agente auxiliar dispersante I	1,0
Humectante I	0,2
30 Material de relleno I	37,1

Dispersión B: Dispersión corriente de polímeros producida mediante polimerización en emulsión de 87,5 % en peso, referido a la cantidad total del monómeros, de n-butilacrilato, 10 % en peso de acrilonitrilo y 2,5 % en peso de ácido acrílico. Temperatura de transición vítrea: -22 °C, contenido de materia seca: 62%; se ajustó el pH de la dispersión a 7,5 con amoníaco acuoso.

35

Ensayos de aplicación

1. Desarrollo de adhesión en húmedo (NAV)

5 Se acondicionaron las placas de sustrato de fibras de cemento (500 x 200 mm) y cobertura de tela no tejida punzonada (tiras de 200 x 50 mm NBB) asimismo como el adhesivo al menos 24 horas en clima normal (23 °C, humedad relativa del aire de 50 %). Se aplicó el adhesivo con una raqueta de pelado estandarizada (listón dentado TKB B 1) en la dirección de tiro sobre la placa de fibras de cemento, se depositó la cobertura de tela no tejida punzonada (tiras de NBB) después de insuflar
 10 aire por 15 minutos con el lado posterior en el lecho de adhesivo y se presionó con un rodillo de 2,5 kg por 3 veces en ambas direcciones con el rodillo. En los intervalos de tiempo indicados se peló la cobertura entonces con un aparato de pelado y se determinó en ello el incremento de oposición al pelado en N/5 cm. La velocidad de prueba fue de 725 mm/minutos. Para la evaluación se tomó el valor promedio de 2 cuerpos de prueba en N/5 cm y se evaluó visualmente el cuadro de ruptura. En la Tabla 4 se listan los resultados.

Tabla 4: Desarrollo de adhesión en húmedo; los valores numéricos indican la resistencia al pelado en N/5 cm.

Periodo de tiempo después de comprimir	Adhesivo I	Adhesivo I-V	Adhesivo II	Adhesivo II-V
10 min	4	3	2	2
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión
15 min	6	9	4	4
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión
20 min	12	14	10	8
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión
30 min	23	26	17	22
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión

El comportamiento de deslaminación de las dos formulaciones de adhesivo I y II es modificado ligeramente mediante la adición de bórax, pero se deteriora sólo levemente para tiempos de unión más largos.

15 2. Desarrollo de adhesión en seco (TAV)

20 Se acondicionaron las placas de sustrato de fibra de cemento (500 x 200 mm) y cobertura de prueba Pegulan B 1 (200 x 50 mm) asimismo como el adhesivo por al menos 24 horas bajo clima normal (23 °C, humedad relativa del aire del 50 %). Se aplicó el adhesivo con una raqueta de corte estandarizada (listón dentado TKB A 2) en la dirección de tiro sobre la placa de fibra de cemento, se depositaron después de un insuflado con aire por 20 a 40 minutos las tiras de PVC con el lado posterior en el lecho de adhesivo y se comprimió con un rodillo de 2,5 kg por 3 veces en ambas direcciones del rodillo. La prueba ocurrió inmediatamente después de la adhesión mediante pelado con el aparato de pelado, y se determinó la resistencia al pelado en N/5 cm. La velocidad de la prueba fue de 725 mm/minutos. Para la evaluación se tomó el valor promedio de 2 cuerpos de prueba en N/mm y se evaluó visualmente el cuadro de ruptura. En la Tabla 5 se listan los resultados.

Tabla 5: Desarrollo de adhesión en seco; los valores numéricos indican la resistencia al pelado en N/5 cm.

Tiempos de insuflado con aire	Adhesivo I	Adhesivo I-V	Adhesivo II	Adhesivo II-V
20 min	2	2	0	1
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión
25 min	9	6	6	8
	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión	Ruptura de cohesión
30 min	10	10	14	11
	Ruptura de adhesión	Ruptura de cohesión con aproximadamente 30% de la superficie	Ruptura de cohesión con aproximadamente 30% de la superficie	Ruptura de cohesión con aproximadamente 30% de la superficie
40 min	5	4	10	7
	Ruptura de adhesión	Ruptura de adhesión	Ruptura de adhesión	Ruptura de adhesión

5 El "tiempo abierto", por consiguiente el periodo de tiempo dentro del cual tiene que producirse la adhesión, es algo más largo para el adhesivo II que para los adhesivos de comparación II-V sin borato. En el caso del adhesivo I, la adición de borato por el contrario no tuvo ningún efecto práctico en los tiempos abiertos.

3. Estabilidad dinámica al pelado según EN 1372

10 A diferencia de la EN 1372, se eliminó primero la grasa del sustrato con isopropanol. Se acondicionaron las placas de sustrato de (150 x 50 mm) y coberturas elásticas (200 x 50 mm) asimismo como el adhesivo por al menos 24 horas bajo clima normal (23 °C, humedad relativa del aire de 50 %). Se aplicó el adhesivo con un aparato de aplicación estandarizado (listón dentado TKB B1 para coberturas textiles y linóleo así como listón dentado TKB A2 para PVC y poliolefina) en dirección longitudinal sobre la placa de fibra de cemento con un ángulo de ataque de 70°. La cobertura fue adherida con el lado posterior sobre la placa de fibra de cemento de modo que 3 lados están al ras y la cobertura sobresale en un lado.

15 Después de 10 y 30 minutos de insuflado con aire se comprimió la cobertura de prueba con rollo de presión de 3,5 kg una vez en las dos direcciones del rodillo sobre la longitud del cuerpo de prueba sin ejercer una presión adicional. Se almacenaron los cuerpos de prueba por 2 o bien 14 días bajo clima normal y se realizó después el pelado en el ángulo de 90° con una velocidad de prueba de 100 mm/minuto. Para la valoración se tomó el valor promedio de 5 cuerpos de prueba en N/mm y se evaluó visualmente el cuadro de ruptura. En la Tabla 6 se listan los resultados.

Tabla 6: estabilidad al pelado; con los adhesivos I y I-V se adhirió PVC y con los adhesivos II y II-V se adhirió caucho (cobertura "Norament" de la compañía Freudenberg); los valores numéricos indican la resistencia al pelado en N/mm.

Tiempo de insuflado con aire, tiempo de almacenamiento		Adhesivo I	Adhesivo I-V	Adhesivo II	Adhesivo II-V
10 min, 2 días	MW*	-	-	2,70	2,14
	S*	-	-	0,26	0,29
	BB*	-	-	Ruptura de cohesión con aproximadamente 30% de la superficie	Ruptura de cohesión con aproximadamente 30% de la superficie
10 min, 14 días	MW*	1,81	1,48	1,84	1,38
	S*	0,05	0,22	0,21	0,13
	BB*	Ruptura de adhesión en el PVC	Ruptura de adhesión en el PVC	Ruptura de adhesión	Ruptura de adhesión
30 min, 14 días	MW*	1,23	0,72	-	-
	S*	0,24	0,13	-	-
	BB*	Ruptura de adhesión en el PVC	Ruptura de adhesión en el PVC	-	-

* MW: valor promedio de 5 mediciones; S: desviación estándar; BB: cuadro de ruptura.

5 Los hallazgos prueban que la estabilidad al pelado de los adhesivos I y II acordes con la invención, frente a los adhesivos de comparación I-V y II-V, que no contienen borato, es claramente superior.

10 4. Estabilidad al almacenamiento de los adhesivos en dispersión: evaluación de la viscosidad según Brookfield. Se acondicionó primero el adhesivo por 3 horas bajo clima normal (23 °C, humedad relativa del aire de 50 %). Se almacenó suficiente cantidad de muestras de los adhesivos en dispersión que iban a ser probados en frascos de vidrio herméticamente cerrados bajo clima normal (NKL) o bien a 50 °C en la cámara de secado. Después de los intervalos de tiempo indicados se midió en cada caso la viscosidad con un viscosímetro Brookfield (modelo RVT, con cuerpo de prueba "huso 6", ajuste: 20 rpm). Como comparación se ejecutó una medida de viscosidad antes de almacenamiento de las muestras. En la Tabla 7 se listan los resultados.

Tabla 7: estabilidad al almacenamiento; viscosidades en mPa·s.

Almacenamiento		Adhesivo I	Adhesivo I-V	Adhesivo II	Adhesivo II-V
Comparación		29400	29600	36800	29900
NKL	1 día	34400	35000	35800	28300
	4 días	32800	30800	28400	22500
	7 días	33200	35100	29800	25450
	14 días	35000	38000	28000	22100
	28 días	36100	33500	27000	21800
50°C	4 días	28900	32600	19000	19650
	7 días	34000	34650	21550	19700
	14 días	37700	36400	20400	18650
	28 días	36100	35700	19800	18900

5 A pesar de la adición de bórax como agente entrelazador, la viscosidad de los dos adhesivos I y II acordes con la invención aumenta sólo ligeramente en comparación con las formulaciones de comparación sin bórax. Esta distintiva estabilidad al almacenamiento hace posible el empleo de adhesivos de la invención en formulaciones de un componente. Esta es una gran ventaja frente a los adhesivos corrientes que emplean entrelazador del estado de la técnica, en particular aquellos que forman enlaces covalentes.

5. Mecánica de la película y la elongación de la película

10 Para la formación de una película de revestimiento se vertió la dispersión que iba a ser ensayada a través de un tamiz de latón (amplitud de malla de 0,16 mm) sin formación de burbujas en la placa de película (de caucho de silicona, medidas interiores 145 mm x 145 mm x 5 mm) y se distribuyó homogéneamente. Dependiendo de la viscosidad, dado el caso se diluyó la dispersión previamente con algo de agua. Se eligió la porción pesada de dispersión de modo que surgía una película con un espesor de aproximadamente 1 mm (por ejemplo una porción pesada de aproximadamente 46 g en el caso de una dispersión con un contenido de materia seca de 50 %). La placa así preparada previamente fue secada por más de 15 4 días bajo clima normal en una estantería de almacenamiento de placas. Se tomó entonces lo seco de las placas y se estamparon 5 pesas de prueba con una longitud de prueba de 40 mm y una amplitud de prueba de 4 mm (según DIN 53 455). Se midió el espesor de los cuerpos de prueba con un micrómetro. Después se estiraron los cuerpos de prueba con un equipo de prueba de tracción con una velocidad de 200 mm/min, hasta la ruptura. Para la evaluación, se determinaron la 20 tensión máxima (F_{max}) en N/mm², la elongación en la tensión máxima (SF_{max}) en %, la tensión de ruptura (FS_{max}) en N/mm², la tensión de ruptura (S_{max}) en % y las tensiones para elongaciones de 300%, 500%, 700%, 1200% así como 2400% ($F_{x\%s}$) en N/mm². En la Tabla 8 se listan los resultados. Se indican los valores medios de tres determinaciones separadas.

Tabla 8: propiedades mecánicas de la película

	Dispersión A, pH=9,5 con 1 % de bórax (sólido/sólido)	Dispersión A	Dispersión B, pH=9,5 con 1 % de bórax (sólido/sólido)	Dispersión B
F_{\max} [N/mm ²]	0.08	0.11	0.16	0.18
$S_{F_{\max}}$ [%]	1478	721	1858	1947
$F_{S_{\max}}$ [N/mm ²]	0.01	0.05	0.08	0.14
S_{\max} [%]	1809	1288	>3000	>3000
$F_{300\%S}$ [N/mm ²]	0.04	0.08	0.10	0.11
$F_{500\%S}$ [N/mm ²]	0.05	0.10	0.11	0.13
$F_{700\%S}$ [N/mm ²]	0.06	0.11	0.13	0.14
$F_{1200\%S}$ [N/mm ²]	0.08	0.07	0.15	0.17
$F_{2400\%S}$ [N/mm ²]	--	--	0.16	0.18

5 En el caso de la dispersión B las propiedades mecánicas de la película permanecieron casi sin modificarse respecto a la comparación libre de bórax. Por el contrario, la adición de bórax a la dispersión A provocó una duplicación aproximada de la elongación a la máxima tensión como también un aumento de la elongación de ruptura, lo cual indica claramente elevada flexibilidad y reducida tendencia a la ruptura. Esto se atribuye presumiblemente a la proporción de acrilamida en ésta dispersión.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla acuosa de agentes ligantes, que contiene
- 5 a) un polímero insoluble en agua en forma de partículas dispersas de polímero con una temperatura de transición vítrea en el rango de -50°C a 50°C obtenible mediante polimerización por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados M, donde los monómeros M incluyen:
- 80 a 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado neutro poco soluble en agua M1; y
 - 0,1 a 20 % en peso, referido a la cantidad total del monómeros M, de por lo menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, que porta por lo menos un grupo carboxilo y/o por lo menos un grupo carboxamido (CONH₂);
- 10 y
- b) ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico.
2. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un monómero M1 es elegido de entre ésteres y diésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, ésteres de vinil - o alilalcohol con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos vinilaromáticos, amidas, y diamidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β - etilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquil C₁-C₃₀ aminas y mezclas de ellos.
- 15 3. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M2 incluyen por lo menos un monómero con por lo menos un grupo carboxilo, que es elegido de entre ácidos C₃-C₈ monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.
4. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M2 incluyen por lo menos un monómero con por lo menos un grupo carboxamido, que es elegido de entre las amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.
- 20 5. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M incluyen adicionalmente por lo menos un monómero M3, que es elegido de entre hidroxí-C₂-C₄-alquilésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con polioxilalquil C₂-C₄ éteres así como monómeros monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo urea.
- 25 6. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el componente b) es elegido de entre ácido bórico y sales alcalinas, alcalinotérricas, de amonio, de alquilamonio e hidroxialquilamonio del ácido bórico o ácido oligobórico con hasta 20 átomos de boro.
- 30 7. Mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene el componente b) en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, referida al polímero insoluble en agua.
8. Mezcla sólida de agentes ligantes que contiene un polímero insoluble en agua de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 en forma de un polvo y ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico.
- 35 9. Método para la preparación de una mezcla acuosa de agentes ligantes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que incluye las etapas
- A) preparación de una dispersión acuosa de un polímero insoluble en agua con una temperatura de transición vítrea en el rango de -50°C a 50°C, mediante polimerización por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados; y
- B) adición de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico a la dispersión de polímero obtenida en la etapa A) o durante su preparación.
- 40 10. Uso de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un adhesivo que contiene un polímero insoluble en agua, el cual es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M, donde los monómeros M incluyen:
- 80 a 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M1 neutro poco soluble en agua monoetilénicamente insaturado; y

- 0,1 a 20 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, que porta por lo menos un grupo carboxilo y/o por lo menos un grupo carbonxamido (CONH₂).

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 para la modificación de las propiedades de adhesión o cohesión del adhesivo.

5 12. Uso de ácido bórico y/o por lo menos una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un revestimiento unido a un polímero, que como agente ligante contiene un polímero insoluble en agua que es obtenible por polimerización por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados, donde los monómeros M incluyen:

- 80 a 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado neutro poco soluble en agua; y

10 - 0,1 a 20 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M, de por lo menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, que porta por lo menos un grupo carboxilo y/o por lo menos un grupo carbonxamido (CONH₂).

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 para la modificación de la adhesión, estabilidad a la abrasión, dureza y/o estabilidad al bloqueo de la película de revestimiento.

14. Uso de una mezcla de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un agente de cobertura.

15 15. Uso de una mezcla de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en adhesivos.

16. Uso de una mezcla de agentes ligantes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en cementos.