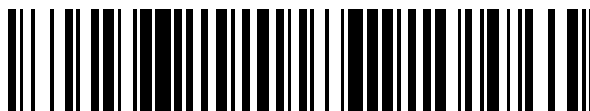


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 398**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/04** (2006.01)  
**C09D 133/04** (2006.01)  
**C04B 41/48** (2006.01)  
**C08L 33/12** (2006.01)  
**C09D 133/12** (2006.01)  
**C08F 2/22** (2006.01)  
**C08F 2/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2010 E 10705887 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2411466**

54 Título: **Composición que comprende, en forma de dispersión acuosa, polímeros de (met)acrilato preferiblemente con contenido en benzofenona en mezcla con polímeros de (met)acrilato distintos de los anteriores, así como el uso de la composición**

30 Prioridad:

**24.03.2009 DE 102009001776**

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

**07.11.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)  
Kirschenallee 45  
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**BREINER, CHRISTINE MARIA;  
GOMEZ ANDREU, MARIO;  
SCHMITT, GEROLD y  
KLESSE, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 428 398 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**

5 Composición que comprende, en forma de dispersión acuosa, polímeros de (met)acrilato preferiblemente con contenido en benzofenona en mezcla con polímeros de (met)acrilato distintos de los anteriores, así como el uso de la composición

10 La invención describe una composición que presenta, en forma de dispersión acuosa, A) uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato en mezcla con B) uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato distintos de A), preferiblemente con contenido en benzofenona. La invención se refiere también al uso de las dispersiones acuosas descritas.

15 Dispersiones de poliácrlato son básicamente conocidas. Ya desde hace algún tiempo se utiliza este tipo de dispersiones para el revestimiento de distintos sustratos con el fin de sellar y proteger a éstos. Una aplicación a modo de ejemplo se refiere al sellado de sustratos minerales tales como piedras, hormigones, tejas de hormigón, tejas habituales y otros similares (véase, para ello, el documento US-PS 4.511.699 así como el documento GB-PS 1 411 268).

20 El documento EP 1174401 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de un sustrato a modo de cemento revestido con una superficie brillante, propiedades repelentes de la suciedad y una tendencia reducida a eflorescencias. En particular, el procedimiento incluye la aplicación de una composición de formulación sobre un sustrato a modo de cemento no endurecido y su endurecimiento. La formulación de revestimiento contiene un polímero en emulsión con un peso molecular en el intervalo de 30.000 a 300.000 y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -10 a 60°C. Asimismo, se da a conocer un polímero en emulsión que contiene un monómero fotoiniciador en calidad de unidad polimerizada, una formulación de revestimiento que contiene una molécula de fotoiniciador y una formulación de revestimiento que contiene polímeros etilénicamente insaturados.

30 El documento EP 599 676 A1 da a conocer polímeros acrílicos que eventualmente pueden contener estireno, con temperaturas de transición vítrea menores que 0°C, en particular formulados como pinturas para fachadas, que comprende el copolímero a base de (a) al menos un monómero de carboxilato alfa,beta-mono-olefinicamente insaturado, (b) al menos un éster del ácido (met)acrílico de un alcohol con 1 a 18 átomos de carbono, primario o secundario, eventualmente estireno, (c) una cantidad eficaz de un co-monómero con un elemento estructural de benzofenona así como, eventualmente, otros monómeros oxidables con el oxígeno del aire.

35 El documento EP 1371694 A2 se refiere a dispersiones acuosas de nanopartículas de polímeros (PNP's – siglas en inglés) con un diámetro medio de 1 a 50 nanómetros, comprendiendo las partículas, en calidad de unidades polimerizadas, al menos un monómero varias veces etilénicamente insaturado y al menos un monómero soluble en agua, en particular para la producción de recubrimientos para edificios, p. ej. recubrimientos mates o brillantes, inductores de la adherencia, imprimaciones, recubrimientos de cubrición repelentes de la suciedad o agentes de estanqueidad para fondos porosos.

40 El documento WO 00/63314 se refiere a adhesivos para laminación que contienen una dispersión acuosa de un polímero que puede ser reticulado mediante radiación UV. En este caso, se reviste con el pegamento líquido una película brillante, por norma general polipropileno orientado o también poliácetato y, a continuación, se adhiere por laminación bajo presión y calor, sobre el material a imprimir. Se ponen a disposición adhesivos para laminación, los cuales, después de la laminación, permiten un inmediato tratamiento ulterior de los estratificados, presentan una buena adherencia a los sustratos y una elevada cohesión en la capa de adhesivo.

50 El documento DE 19858851 A1 da a conocer una dispersión acuosa de copolímeros, esencialmente consistente en dispersiones acuosas de copolímeros con una proporción en sólidos de 20 a 65% en peso, estando constituido el copolímero por distintos monómeros, y en donde las proporciones en peso de los diferentes monómeros se eligen dentro de los límites indicados de manera que una resina sintética constituida sólo por estos monómeros presentaría una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a 35°C, y benzofenona, acetofenona o uno de sus derivados, así como emulsionantes y, eventualmente, coloides protectores.

55 Mientras que en el caso de recubrimientos en exteriores, el foco se dirige al desmoronamiento del material en forma de los sustratos revestidos, éstos tienden, bajo la influencia de la meteorología, a formar inflorescencias, lo cual se manifiesta, la mayoría de las veces, en forma de estructuras blancas a modo de pústulas y conduce paulatinamente a un deterioro de los sustrato minerales, en el caso de recubrimientos en interiores se topa a

menudo con una dureza insuficiente del revestimiento sobre el sustrato recubierto. Sin embargo, precisamente para la calidad del revestimiento de suelos a base de materiales minerales tales como piedras u hormigones es particularmente importante la dureza y durabilidad del recubrimiento

5 A partir del documento EP 0 355 028 A1 se conoce un procedimiento en el que sustratos son revestidos en sus superficies con dispersiones acuosas de poliacrilato, y los recubrimientos son secados a continuación a temperatura elevada. En este caso, para el recubrimiento se emplea una mezcla a base de

10 A) una dispersión acuosa al 20 a 65% en peso de un copolimerizado, que presenta una temperatura mínima de formación de película de -30 a +30°C, a base de

a) 20 a 70% de su peso de alcoholes que contienen ésteres (met)acrílicos de 3 a 20 átomos de C y que presentan un grupo CH terciario,

15 b) 30 a 60% de su peso de estireno, alfa-metilestireno, éster metílico del ácido metacrílico, éster terc-butílico del ácido (met)acrílico y/o (met)acrilonitrilo, y

20 c) 0,2 a 7% de su peso de ácidos mono- y/o di-carboxílicos que presentan 3 a 5 átomos de C y/o sus amidas eventualmente sustituidas en el átomo de N con un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de C, y

B) 0,1 a 5% en peso, referido a la cantidad del copolimerizado contenido en el componente (A), de una cetona aromática.

La mezcla se irradia luego para el endurecimiento, antes o después del secado, con luz ultravioleta.

25 En calidad de cetona aromática entran en consideración, conforme al documento EP 0 355 028 A1, entre otros, por ejemplo, benzofenona y derivados de benzofenona tales como 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, 3- y 4-hidroxibenzofenona, ácido benzofenona-2-carboxílico, ácido benzofenona-3-carboxílico, ácido benzofenona-4-carboxílico y similares, así como 2-, 3- y 4-fenilbenzofenona, 2-, 3- y 4-alquilbenzofenonas con 1 a 10 átomos de C en los radicales alquilo tales como 2-, 3- y 4-metilbenzofenona, 2-, 3-, 4-nonilbenzofenona, dialquilbenzofenonas, así como también derivados de benzofenona olefínicamente insaturados así como solubles en agua.

30 A pesar de que los recubrimientos del documento EP 0 355 028 A1 permiten ya reconocer una durabilidad satisfactoria del revestimiento, los recubrimientos siguen requiriendo, a pesar de ello, mejoras, en particular en relación con propiedades tales como la estabilidad, entre otros frente al desmoronamiento, frente a disolventes, frente a productos químicos orgánicos e inorgánicos, y en relación con propiedades tales como la dureza del revestimiento, velocidad de secado del recubrimiento y otras similares.

40 Benzofenona y derivados de benzofenona de bajo peso molecular son fotoiniciadores en sí ampliamente difundidos. En el caso de la irradiación se forman radicales que pueden determinar la polimerización o reticulación de monómeros etilénicamente insaturados.

45 Carlini et al. informan en Polymer, 1983, Vol. 24, mayo, páginas 599 y siguientes, de polímeros que en la cadena lateral contienen cromóforos de benzofenona, y de su uso como fotoiniciadores muy eficaces. Se dan a conocer polímeros de acriloxibenzofenona con acrilato de mentilo, acrilato de metilo o 1-acriloxi-2-etoxietano. Los copolímeros descritos presentan aprox. 10 a 90% en moles de unidades de acriloxibenzofenona y se adecúan para la fotoiniciación de la polimerización. En la publicación mencionada no se encuentra una especificación exacta del peso molecular de los fotoiniciadores presentados.

50 El documento US 5.900.472 A describe fotoiniciadores de benzofenona copolimerizables. Se muestran derivados de benzofenona con dos a cuatro grupos (met)acrilato, así como revestimientos endurecibles por UV que se pueden obtener mediante reacción de los derivados de benzofenona polivalentes con (met)acrilato bajo la acción de la radiación. De acuerdo con el documento US 5.900.472 A, los revestimientos, que se pueden obtener bajo el empleo de las benzofenonas polivalentes, son superiores a los revestimientos hasta entonces conocidos con fotoiniciadores conocidos, en la medida en que muestran una tendencia reducida al "desangrado" (migración). Hasta la fecha, el fotoiniciador no consumido tendía a este fenómeno, lo cual limitó su aplicación a unas pocas posibilidades.

Considerando el estado conocido de la técnica mencionado y discutido al comienzo, era misión de la invención indicar nuevas composiciones para el recubrimiento de todos los sustratos.

5 Los componentes de la composición para el revestimiento deben ser en este caso lo más económicos posible o deben poder prepararse de un modo sencillo según procedimiento estándares a base de materiales base sencillos.

10 La propia composición debería poder emplearse o aplicarse de la manera más sencilla posible y con la mayor variedad posible. En este caso, la composición debe satisfacer todas las prescripciones de la técnica de trabajo y, ante todo, ser en la medida de lo posible inocua desde un punto de vista de la salud. A este respecto, un punto de mira debería estar también en la exención de VOC (ningún compuesto orgánico volátil) de la composición.

15 Sin embargo, la composición no sólo debe poder obtenerse y aplicarse de la forma más sencilla posible, también ha de permitir la creación de revestimientos sobre una pluralidad lo mayor posible de distintos sustratos con propiedades buenas en la medida de lo posible.

Junto a ello, los revestimientos deben endurecer y/o secar lo más rápidamente posible y de la forma más completa posible.

20 Además, los revestimientos y recubrimientos deben presentar una durabilidad mejorada. Para ello, se debe poder alcanzar una reticulación buena en la medida de lo posible, es decir, completa e intensa del recubrimiento durante el endurecimiento.

25 Además, los revestimientos que resultan a partir de la composición de acuerdo con la invención deben "sangrar" (migración) lo menos posible, de modo que tampoco sean emitidas al medio ambiente ninguna o, en la medida de lo posible pocas sustancias. En la medida de lo posible, por lo tanto, los revestimientos no deben variar o sólo hacerlo muy poco en el transcurso del tiempo.

30 Además, los recubrimientos y revestimientos resultantes deben poseer una capacidad de absorción lo más baja posible para disolventes orgánicos. En particular, los revestimientos deben tener una expansión lo menor posible con MEK (siglas en alemán de metil-etil-cetona), lo cual puede valorarse como un indicio de un elevado grado de reticulación (una elevada dureza) del recubrimiento.

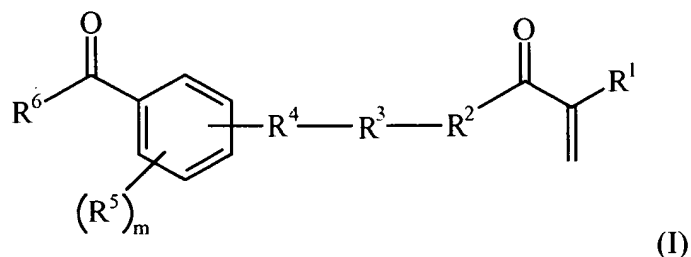
35 Finalmente, los recubrimientos y revestimientos que resultan a partir de las composiciones de la invención deben presentar una estabilidad mejorada en combinación con una elevada dureza.

40 Además, los recubrimientos y revestimientos de acuerdo con la invención deben poder emplearse en la medida más universal posible con dispersiones conocidas para el recubrimiento, con el fin de poder ajustar e influir de manera preestablecida sobre las propiedades de las dispersiones conocidas (es decir, mezclas para la revalorización de las dispersiones conocidas).

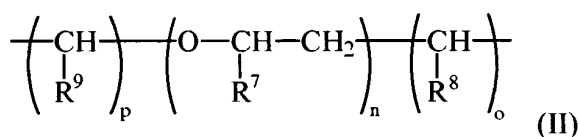
Los problemas de acuerdo con la invención o un aspecto parcial o varios aspectos parciales de los problemas de acuerdo con la invención se resuelven mediante una composición que presenta, en forma de dispersión acuosa:

45 A) por 100 partes en peso de uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato;  
B) 1 - 400 partes en peso de uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato que contienen incorporados por polimerización uno o varios compuestos de la fórmula (I), siendo los polímeros de (met)acrilato B) distintos de los polímeros de (met)acrilato mencionados en A), y en donde los polímeros de (met)acrilato B) se pueden obtener mediante polimerización en emulsión de una mezcla que presenta

50 a) 0,1 a 99,9 por ciento en peso de al menos un compuesto de la fórmula general (I) preferiblemente de un (met)acrilato de benzofenona,



en donde R<sup>1</sup> significa hidrógeno o metilo;  
 R<sup>2</sup> representa oxígeno o NH;  
 5 R<sup>3</sup> representa un radical de la fórmula general II



en donde  
 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno o metilo,  
 10 n es un número entero de cero a doscientos,  
 o y p, independientemente uno de otro, son un número entero de cero a dos, en donde, para el caso de que la  
 suma de n y o y p sea cero, R<sup>3</sup> es un enlace;

R<sup>4</sup> es un enlace, oxígeno, NH, O-CO-O, HN-CO-O, HN-CO-NH o azufre;  
 15 R<sup>5</sup> representa hidrógeno, halógeno o un radical que presenta uno a 20 átomos de carbono que eventualmente está  
 sustituido con oxígeno, nitrógeno y/o azufre, representando m un número entero de uno a cuatro; y  
 R<sup>6</sup> representa un radical arilo o heterociclilo;  
 y

20 b) 99,9 a 0,1% en peso de uno o una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados distintos de a) y  
 copolimerizables con a), proporcionando los componentes a) y b) juntos el 100% en peso de los componentes  
 polimerizables de la mezcla;  
 y en donde las partes en peso de A) y B) se refieren a la porción en sólidos de los polímeros A) o B) en la  
 dispersión acuosa.

25 Una composición de este tipo permite, de un modo no previsible sin más, bajo la incorporación de polímeros de  
 (met)acrilato endurecibles por UV y unidos al polímero en dispersiones de acrilato en sí conocidas, la creación de  
 recubrimientos o revestimientos, en particular sobre sustratos minerales con propiedades extremadamente  
 ventajosas.

30 Ventajas particulares del sistema de la composición de acuerdo con la invención estriban también en que no se  
 requieren fotoiniciadores adicionales para el endurecimiento por UV ni tampoco se ha de contar con una migración  
 de la parte UV-activa, dado que la sustancia UV-activa está incorporada como un monómero introducido por  
 polimerización en el recubrimiento correspondiente.

35 Además, es notable que en el caso de los compuestos, preferiblemente con contenido en benzofenona, contenidos  
 en la composición de acuerdo con la invención se trata en primer lugar de monómeros que en las dispersiones  
 determinan un endurecimiento a través de reticulación UV y no se trata de fotoiniciadores polímeros. Esto  
 representa una diferencia esencial con respecto al estado conocido de la técnica.

40 Las composiciones de la invención presentan en dispersión acuosa el componente A). En este caso, se trata de un  
 polímero de (met)acrilato o de una mezcla de dos o más polímeros de (met)acrilato distintos entre sí. Por el  
 término (met)acrilato se entienden, en el sentido de la invención, acrilatos y/o metacrilatos.

45 En el caso de los polímeros de (met)acrilato A) se trata de homopolimerizados o copolimerizados. Como

homopolimerizados los polímeros de (met)acrilato se pueden obtener mediante polimerización de monómeros. Como monómeros que entran en consideración se mencionan, entre otros y preferiblemente: alcoholes que presentan ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de 1 a 24, en particular 1 a 12 átomos de C tales como acrilato y/o metacrilato de metilo, etilo, propilo, i-amilo, i-octilo, n-, iso- y terc-butilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo y, además, estearilo.

Los copolimerizados contienen en calidad de monómeros principales, por lo general porciones predominantes, la mayoría de las veces de 50 a 99,99% en peso, preferiblemente 70 a 97,5% en peso de los alcoholes que presentan ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de 1 a 24 átomos de carbono mencionados en el caso de los homopolimerizados. En calidad de comonómeros entran en consideración, p. ej., ácidos carboxílicos saturados que contienen ésteres vinílicos de 1 a 20, en particular 2 a 3 átomos de C tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y, además, laurato de vinilo y estearato de vinilo, además éteres vinílicos con 3 a 22 átomos de C tales como metil-, etil-, butil-, hexil-, octadecil-vinil-éter, compuestos vinilaromáticos con 8 a 12 átomos de C, en particular estireno o, además, U-metilestireno, viniltoluenos, terc-butilestireno y halogenoestirenos, olefinas con 2 a 20 átomos de C tales como, en particular, etileno, propileno y, además, n- e iso-butileno, diisobuteno, triisobuteno y oligopropileno y/o haluros de vinilo tales como, en particular, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, así como alil-éteres o ésteres alílicos. De particular interés son también aquellos copolimerizados que en calidad de comonómeros contienen incorporados por polimerización, adicionalmente a los otros ésteres acrílicos y metacrílicos, 0,5 a 20% en peso, referido a los copolimerizados, preferiblemente 2 a 10% en peso de 2-acrilato o –metacrilato de tetrahidrofurfurilo y/o monómeros con contenido en grupos alcoxi tales como (met)acrilato de 3-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, N-butoximetil(met)acrilamida y/o N-isobutoximetil(met)acrilamida, prefiriéndose 2-acrilato o –metacrilato de tetrahidrofurfurilo y acrilato y metacrilato de 3-metoxibutilo.

Con particular ventaja, los copolimerizados contienen adicionalmente 0,1 a 10, preferiblemente 0,5 a 4% en peso de ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos alfa,beta-mono-olefinicamente insaturados que contienen 3 a 5 átomos de C, y/o sus amidas o eventualmente ésteres monoalquílicos o anhídridos de los ácidos dicarboxílicos.

Ejemplos de ellos son, ante todo, ácido acrílico y metacrílico y ácido itacónico, así como, además, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, monoésteres del ácido n-butyl-maleico, éster monoetílico del ácido fumárico, éster monometílico del ácido itacónico y éster monometílico del ácido maleico. De las amidas de ácidos carboxílicos de este tipo son de particular interés acrilamida y metacrilamida. Son adecuadas, además, N-metilacrilamida y -metacrilamida, N-metilolacrilamida y –metacrilamida, mono- y di-amidas del ácido maleico, mono- y di-amidas del ácido itacónico y mono- y di-amidas del ácido fumárico. En algunos casos, entran también en consideración ácido vinilsulfónico o, además, ácidos vinilfosfónicos en cantidades de 0,1 a 5% en peso, referido a los copolimerizados.

En calidad de comonómeros entran en consideración, en cantidades de hasta 30% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, también compuestos amino terciarios, olefinicamente insaturados tales como N,N-dimetil-, N,N-dietilamino-etil-(met)-, N,N-diisopropil-(met)-, N,N-dibutil-(met)-acrilamida y (met)acrilato de N,N-dibutilo, dimetil- y dietilamino-etil-vinil-éter, N-vinilimidazol, N-vinilimidazolina, vinilpiridinas, dialquil(met)acrilamidas, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, anilida del ácido p-hidroxi(met)acrílico, N-terc.-butil(met)-acrilamida, diacetone(met)acrilamida, N-(1-metilundecil)(met)acrilamida, N-isobornil(met)acrilamida, N-adamantil(met)acrilamida, N-bencil(met)acrilamida, N-4-metilfenil-, metil-(met)acrilamida, N-difenimetilacrilamida, ftalimidometil(met)-acrilamida, ácido (met)acrilamidohidroxiacético, ácido (met)-acrilamidoacético, éster del ácido (met)acrilamidoacético tal como éster metílico del ácido (met)acrilamidoacético, ácido 2-(met)acrilamido-2-metil-butírico, N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxi)etil(met)acrilamida, N,N-bis(2-cianoetil)metacrilamida, N-(1,1,1-trishidroximetilo), metil(met)acrilamida y N-(3-hidroxi-2,2-di-metilpropil)-(met)acrilamida. Se deben mencionar, además, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-[N,N-di(2-hidroxi)etil]-propilo, (met)acrilato de 2-metoxi-3-[N,N-di(2-hidroxi)etil]propilo, (met)acrilatos de 2-hidroxi-3-[N-hidroxi)etil-N-alquil]-propilo y/o (met)acrilato de 2-hidroxi-3-[N,N-dialquil]-propilo con 1 a 10 átomos de C en el radical alquilo tal como (met)acrilato de 2-hidroxi-3-[N-hidroxi)etil-N-metil]-propilo y metacrilato de 2-hidroxi-3-[N-etil-N-metil]-propilo.

Finalmente, entran también en consideración todavía en cantidades de hasta 30% en peso, preferiblemente de 0,1 a 25% en peso, de manera particularmente preferida 0,5 a 20% en peso monómeros mono-olefinicamente insaturados del tipo del 1-(met)acrilato de 3-ciclohexilpropilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butil-ciclohexilo, (met)acrilato de 2-N-morfolinoetilo, (met)acrilato de 2-N-morfolino-N-hexilo y (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de N-ciclohexilo y (met)acrilato de N-isobornilo.

Además, los copolimerizados pueden contener incorporados por polimerización otros monómeros con grupos funcionales en cantidades de hasta 20% de su peso, p. ej. (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, así como acrilato y metacrilato de glicidilo. También ésteres del ácido monoacrílico y del ácido monometacrílico de polieteroles o de alcoholes grasos propoxilados, por ejemplo de un peso molecular de 200 a 10.000, o de alcanoles polietoxilados y/o fenoles pueden ser en algunos casos ventajosos como comonómeros en cantidades de 0,5 a 10% en peso.

Composiciones de particular interés se distinguen, por ejemplo, por que el polímero de (met)acrilato A se elige de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico o una mezcla que comprende dos o todos los tres componentes precedentemente mencionados. Composiciones muy particularmente convenientes comprenden como componente A) un copolimerizado que comprende metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico, a saber en la relación de 55 : 44 : 1 a 45 : 54 : 1, referido a la suma de los pesos de los tres componentes de A) mencionados a 100 por ciento en peso.

Los (co)polimerizados del éster (met)acrílico A) pueden prepararse mediante (co)polimerización de los componentes monómeros utilizando los iniciadores de la polimerización habituales, así como eventualmente reguladores, polimerizándose a las temperaturas habituales en masa, en emulsión, p. ej. en agua o hidrocarburos líquidos, o en disolución. Preferiblemente, se obtienen polimerizados A) mediante polimerización en emulsión. Los polimerizados en emulsión acuosa se pueden continuar elaborando entonces directamente para la producción. En la medida en que los polimerizados A) se preparen en masa o en disolución, se pueden aislar los polimerizados y luego, después de eventualmente una purificación subsiguiente, se pueden confeccionar para formar una dispersión acuosa.

En la medida en que para la preparación del componente A) se emplee la polimerización en disolución, puede ser ventajoso realizar la polimerización, en particular, en disolventes de un intervalo de ebullición de 50 a 150°C, preferiblemente de 60 a 120°C utilizando las cantidades habituales de iniciadores de la polimerización que, por lo general, se encuentra en 0,01 a 10, en particular en 0,1 a 4% en peso, referido al peso total de los monómeros. En calidad de disolventes entran en consideración, en particular, alcoholes tales como metanol, etanol, n- e isopropanol, n- e iso-butanol, preferiblemente isopropanol y/o isobutanol, así como hidrocarburos tales como tolueno y, en particular, bencinas de un intervalo de ebullición de 60 a 120°C. Además, pueden emplearse cetonas tales como acetona, etil-etil-cetona, y ésteres tales como éster etílico del ácido acético, así como mezclas de disolventes del tipo mencionado, prefiriéndose mezclas que contienen isopropanol y/o isobutanol en cantidades de 5 a 95, en particular de 10 a 80, preferiblemente de 25 a 60% en peso, referido a la mezcla de disolventes empleada.

En calidad de iniciadores de la polimerización entran en consideración en la polimerización en disolución, por ejemplo 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxidos de acilo tales como peróxido de benzoilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de didecanoilo y peróxido de isononanoilo, perésteres alquílicos tales como perpivalato de terc.-butilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, per-maleinato de terc.-butilo, per-isononanoato de terc.-butilo y per-benzoato de terc.-butilo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo, peróxido de terc.-butilo, peróxido de di-terc.-butilo y peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de dimistrilo, peroxidicarbonato de bicetilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butil-ciclohexilo), peroxidicarbonato de dicitlohexilo y peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumol e hidroperóxido de terc.-butilo, e iniciadores de la polimerización tales como 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano y 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano. Particularmente preferidos como iniciadores de la polimerización son peróxidos de cetona tales como peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de acetil-acetona, peróxido de ciclohexanona y peróxido de metil-isobutil-cetona.

Junto a la polimerización en disolución, los disolventes pueden separarse eventualmente a presión reducida, trabajando a temperaturas elevadas, por ejemplo en el intervalo de 100 a 150°C. Los polimerizados y copolimerizados pueden dispersarse entonces en agua en estado exento de disolvente.

En algunos casos, también es ventajoso preparar los polimerizados y copolimerizados mediante polimerización en masa, es decir, sin el uso conjunto de un disolvente, pudiendo trabajarse por tandas o también de forma continua, p. ej. según los datos del documento US-PS 4 042 768.

Como ya se ha mencionado, para la invención se prefiere particularmente preparar los polimerizados y copolimerizados directamente en dispersión acuosa mediante polimerización en emulsión.

El modo de proceder en el caso de la polimerización en emulsión es básicamente habitual para el experto en la materia. Primeramente, el emulsionante se disuelve en agua. A una concentración determinada (KMK – siglas alemanas de concentración crítica micelar) del emulsionante se forman micelas en las que posteriormente pueden crecer las cadenas de polímeros. Se añade entonces además el monómero y, al final, se crean radicales reactivos. Esto puede suceder debido a que se añade un formador de radicales que se descompone térmicamente (la mayoría de las veces peróxidos o compuestos azo) y se calienta la mezcla por encima de su temperatura de descomposición. Alternativamente, se pueden generar radicales también sin excitación térmica mediante descomposición fotoquímica (p. ej. azobisisobutironitrilo AIBN) o reacciones redox adecuadas (p. ej. entre peroxodisulfato de amonio y ácido ascórbico). Primeramente se forman pequeños radicales de polímeros en la fase acuosa, los cuales, después de la reacción por adición de algunos de los monómeros difícilmente solubles en agua, desarrollan una afinidad por el interior hidrófobo de las micelas y se difunden en ellas, de modo que la reacción prosigue entonces allí. También, una partícula de polímero creada inicialmente puede añadir por reacción un emulsionante y formar así una micela alrededor de ella. En las micelas se forman entonces las denominadas partículas de látex. La pared de las micelas a base de emulsionante actúa, en principio, como una membrana, de modo que se pueden difundir en su interior, otros monómeros en la micela, con lo que continúa progresando la polimerización. Se agregan otras moléculas de emulsionante y permiten que la pared de las micelas continúe creciendo uniformemente. Bajo la premisa de que el iniciador está presente en exceso, la polimerización se detiene sólo cuando se haya consumido por completo el monómero.

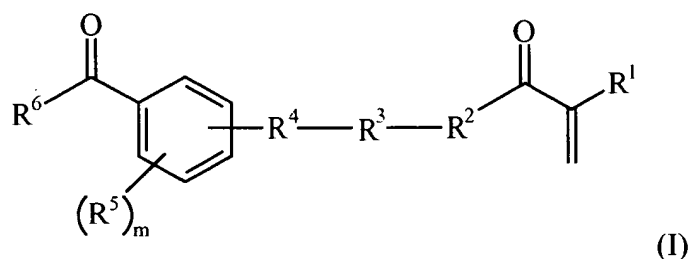
En el caso de la polimerización en emulsión del componente A) pueden utilizarse conjuntamente también reguladores habituales en las cantidades habituales, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 15, preferiblemente de 2 a 10% en peso, referido a los monómeros. Reguladores de este tipo son, por ejemplo, compuestos mercapto tales como 2-mercaptoetanol, éster metílico del ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, 1,6-dimercaptohexano, 1,9-dimercaptononano, hidrocarburos tales como cumol, alcoholes tales como isopropanol, isobutanol, o hidrocarburos halogenados tales como tetracloruro de carbono, tetrabromo-metanol, cloroformo o bromoformo. En calidad de reguladores se prefieren compuestos tales como ácido 3-mercaptopropiónico, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 2-mercaptoetanol, glicerol y di- y tri-glicéridos. Además de ello, pueden utilizarse también como reguladores éteres tales como dioxano y tetrahidrofurano.

La composición de la invención presenta, por cada 100 partes (en peso) del componente A), 1 a 400 partes (en peso) de un componente B).

En el caso del componente B) se trata de un copolimerizado que se puede obtener mediante polimerización de una mezcla de monómeros que, en calidad de un componente monómero esencial, comprende uno o varios compuestos a) de la fórmula general (I). La proporción del o de los compuestos a) en la mezcla de monómeros para la obtención del componente B) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 99,9 por ciento en peso, referido al peso total de los componentes polimerizables para el componente B) (suma de a) y b)).

Convenientemente, los monómeros de la fórmula (I) se presentan en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 50 por ciento en peso, en particular en una cantidad en el intervalo de 2,0 a 35,0 por ciento en peso y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 5,0 a 30,0 por ciento en peso en la mezcla de monómeros, en cada caso referido al peso total de los componentes polimerizables (suma de a) y b)).

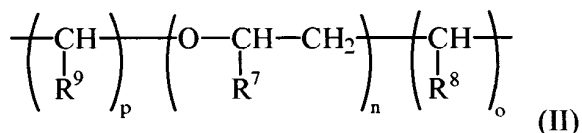
En el caso del monómero a) se trata de al menos un compuesto de la fórmula general



en donde R<sup>1</sup> significa hidrógeno o metilo;  
R<sup>2</sup> representa oxígeno o NH;



R<sup>3</sup> representa un radical de la fórmula general II



en donde

- 5 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno o metilo,  
n es un número entero de cero a doscientos,  
o y p, independientemente uno de otro, son un número entero de cero a dos, en donde, para el caso de que la  
suma de n y o y p sea cero, R<sup>3</sup> es un enlace;
- 10 R<sup>4</sup> es un enlace, oxígeno, NH, O-CO-O, HN-CO-O, HN-CO-NH o azufre;  
R<sup>5</sup> representa hidrógeno, halógeno o un radical que presenta uno a 20 átomos de carbono que eventualmente está  
sustituido con oxígeno, nitrógeno y/o azufre, representando m un número entero de uno a cuatro; y  
R<sup>6</sup> representa un radical arilo o heterocíclico, que está dispuesto convenientemente en conjugación con el grupo  
carbonilo vecino.
- 15 En una variación conveniente del procedimiento de la invención el radical R<sup>1</sup> representa un grupo metilo.
- En otra variante del procedimiento particularmente preferida, se emplean compuestos de la fórmula (I), en donde el  
radical R<sup>2</sup> representa oxígeno.
- 20 Particularmente convenientes son también compuestos de la fórmula (I), en donde R<sup>1</sup> representa un grupo metilo y  
R<sup>2</sup> representa oxígeno. En esta combinación, se trata de radicales metacrililo.
- Tal como se muestra en este ejemplo, también en el transcurso de la descripción ulterior se han de considerar  
pertenecientes a la invención y divulgadas la combinación y permutación de las variantes de procedimiento  
preferidas o convenientes, en particular en relación con el empleo del compuesto de la fórmula (I), con radicales  
particularmente preferidos y/o convenientes.
- 25 En otra variación conveniente del procedimiento de acuerdo con la invención, se emplean compuestos de la  
fórmula (I), en donde R<sup>3</sup> y/o R<sup>4</sup> se eligen de manera que la unión de la función etilénicamente insaturada  
polimerizable se efectúa a través de espaciadores en forma de restos óxido de etileno u óxido de propileno. Para  
este fin, se prefiere que el radical R<sup>3</sup> se elija de modo que la suma de los índices n + o + p sea mayor que cero. De  
manera particularmente conveniente, o y p se eligen cero, mientras que n es un número entero mayor que cero, de  
manera particularmente conveniente mayor que cinco y todavía más preferiblemente mayor que diez y, en  
particular, n es un número entero entre 1 y 20.
- 30 En una variante conveniente, el radical R<sup>4</sup> representa un enlace.
- En otra forma de realización p = o = cero y n es un número entero entre 1 y 20, pudiendo ser adicionalmente R<sup>7</sup> =  
hidrógeno.
- 40 En otra forma de realización, p = o = n = cero.
- En otra forma de realización, todos los R<sup>5</sup> = hidrógeno, o R<sup>6</sup> = fenilo.
- 45 Los radicales R<sup>7</sup> a R<sup>9</sup> se eligen en una variante conveniente de modo que todos ellos sean hidrógeno.
- De gran interés son, no obstante, también aquellos compuestos de la fórmula (I), en donde los radicales R<sup>7</sup> a R<sup>9</sup>  
representan todos ellos metilo.
- 50 Una variante del procedimiento particularmente favorable se consigue en el caso de emplear compuestos de la  
fórmula (I), en donde R<sup>1</sup> representa metilo, R<sup>2</sup> representa oxígeno, R<sup>4</sup> representa un enlace, p y o son cero, R<sup>7</sup>  
representa hidrógeno, y el índice n significa un número entero en el intervalo de 1 a 50, de manera particularmente  
preferida de 2 a 20 y todavía más preferiblemente de 5 a 10.

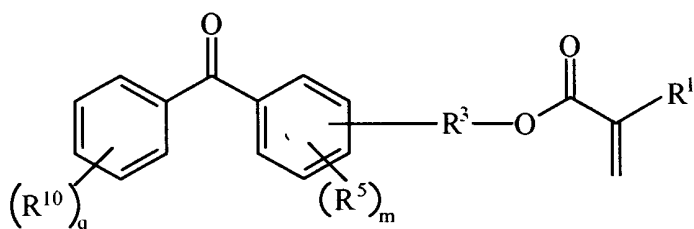
En el caso de  $R^5$  se trata de hidrógeno, halógeno o radicales que presentan uno a 20 átomos de carbono, que eventualmente están sustituidos con oxígeno, nitrógeno y/o azufre, representando m de uno a cuatro.

- 5 Variantes de la invención particularmente convenientes utilizan compuestos de la fórmula (I), en donde todos los cuatro  $R^5$  representan hidrógeno.

En el caso del radical  $R^6$  se trata de un radical arilo o de un radical heterocíclico. De manera particularmente conveniente,  $R^6$  es un radical arilo. De manera particularmente preferida,  $R^6$  es un radical fenilo.

- 10 El enlace del fragmento de radicales  $-R^4-R^3-R^2-$  con los componentes aromáticos puede tener lugar en posición o, m ó p con respecto a la función carbonilo en el componente aromático. Se prefiere el enlace para, es decir 1-4.

- 15 En una variación particularmente conveniente de la invención, en el caso del monómero a) se trata de al menos un (met)acrilato de benzofenona de la fórmula general (I')

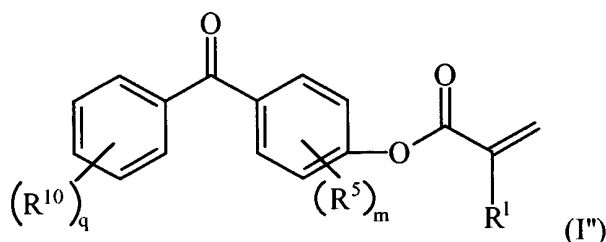


(I')

en donde  $R^1$ ,  $R^3$  y  $R^5$ , así como m, pueden adoptar los significados indicados en la fórmula (I).

- 20  $R^{10}$  puede adoptar, independientemente de  $R^5$ , los significados de  $R^5$ , a saber puede representar hidrógeno, halógeno o un radical que presenta uno a 20 átomos de carbono que eventualmente está sustituido con oxígeno, nitrógeno y/o azufre, representando q uno a cinco.

- 25 Una forma de realización de la invención muy particularmente preferida se dirige a aquellos procedimientos en los que como compuestos a) se emplean aquellos compuestos que corresponden a la fórmula general (I''). En este caso, en el caso del monómero a) se trata de al menos un (met)acrilato de benzofenona de la fórmula general I''



(I'')

en donde  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^{10}$ , así como m y q poseen los significados ya indicados en las fórmulas (I) y (I').

- 30 Por halógeno se entiende en relación con las fórmulas y radicales, así como si no se indica de otro modo, en toda la descripción los radicales flúor, cloro, bromo o yodo.

- 35 A los radicales que presentan 1 a 20 átomos de carbono pertenecen, en una enumeración no excluyente, entre otros, alquilo (C1-C20), alquenilo (C2-C20), alquinilo (C2-C20), arilo o heterocíclico, pudiendo estar los radicales arilo o heterocíclico no sustituidos o pudiendo estar provistos con hasta tres, en el caso de flúor también con hasta un número máximo de radicales iguales o diferentes, y en los radicales alquilo, alquenilo o alquinilo mencionados una o varias, preferiblemente hasta tres unidades carbono saturadas no contiguas pueden estar reemplazadas por unidades de heteroátomos tales como oxígeno o azufre, y en donde, además de ello, 3 a 6 átomos de estos radicales hidrocarbonados eventualmente modificados como precedentemente, pueden formar un ciclo, y estos

5 radicales hidrocarbonados, con o sin las variaciones indicadas, pueden estar eventualmente sustituidos con uno o varios, preferiblemente con hasta tres, en el caso de halógeno con hasta el número máximo de radicales iguales o diferentes de la serie halógeno, preferiblemente flúor, arilo, ariloxi, ariltio, cicloalcoxi (C3-C8), cicloalquiltio (C3-C8), heterociclilo, heterociclioxi o alcoxi (C1-C2)-carbonilo, en donde los sistemas de anillo cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos en los sustituyentes que se acaban de mencionar pueden estar no sustituidos o pueden estar provistos con hasta tres, en el caso de flúor también con hasta el número máximo de sustituyentes iguales o diferentes.

10 Por el término "alquilo (C1-C20)" se entiende un radical hidrocarbonado con 1 a 20 átomos de carbono, no ramificado o ramificado, tal como, p. ej., el radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo o terc-butilo; así como, p. ej., el radical pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo o el radical 1,1,3,3-tetrametilbutilo; así como, p. ej., el radical nonilo, 1-decilo, 2-decilo, undecilo, dodecilo, pentadecilo o eicosilo;

15 por el término "alqueno (C2-C20)" se entiende, p. ej., el grupo vinilo, alilo, 2-metil-2-propeno o 2-butenilo; así como, p. ej., el grupo 2-pentenilo, 2-decenilo o el grupo 2-eicosenilo;

20 por el término "alquino (C2-C20)" se entiende, por ejemplo, el grupo etinilo, propargilo, 2-metil-2-propinilo o 2-butinilo; así como, p. ej., el grupo 2-pentinilo o el grupo 2-decinilo;

por el término "arilo" se entiende un radical isocíclico aromático con preferiblemente 6 a 14, en particular 6 a 12 átomos de C tal como, por ejemplo, fenilo, naftilo o bifenililo, preferiblemente fenilo.

25 Por el término "ariloxi" se entiende, p. ej., el grupo fenoxi o el grupo 1- ó 2-naftiloxi;

por el término "ariltio" se entiende, p. ej., el grupo feniltio o 1- ó 2-naftiltio;

30 por el término "cicloalcoxi (C3-C8)" se entiende un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo que está enlazado a través de un oxígeno;

y por el término "cicloalquiltio (C3-C8)" se entiende un grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo que está enlazado a través de un átomo de azufre.

35 Por el término "heterociclilo" se entiende un sistema de anillos heteroaromático o heteroalifático, debiéndose entender por "sistema de anillos heteroaromático" un radical arilo, en donde al menos un grupo CH está reemplazado por N y/o al menos dos grupos CH contiguos están reemplazados por S, NH u O, p. ej. un radical de tiofeno, furano, pirrol, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, isoxazol, pirazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, benzo[b]tiofeno, benzo[b]furano, indol, benzo[c]tiofeno, benzo[c]furano, isoindol, benzoxazol, benzotiazol, bencimidazol, benzisoxazol, benzisotiazol, 40 benzopirazol, benzotiadiazol, benzotriazol, dibenzofurano, dibenzotiofeno, carbazol, piridina, pirazina, pirimidina, piridazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,4,5-triazina, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazolina, cinolina, 1,8-naftiridina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, ftalazina, piridopirimidina, purina, pteridina o 4H-quinolizina;

45 por la expresión "sistema de anillos heteroalifático" se entiende un radical cicloalquilo en el que al menos una unidad carbono está reemplazada por O, S o un grupo NR<sup>n</sup>, y R<sup>n</sup> significa hidrógeno, alquilo (C1-C4) o arilo;

por el término "heterociclioxi" se entiende uno de los radicales heterocíclicos arriba mencionados que están enlazados a través de un átomo de oxígeno;

50 y por alcoxi (C1-C2)-carbonilo se entiende el grupo metoxicarbonilo o etoxicarbonilo.

Como ya se ha mencionado, las composiciones se distinguen, en una forma de realización de acuerdo con la invención preferida, debido a que R<sup>1</sup> es metilo.

55 De particular interés son también composiciones en donde R<sup>2</sup> es oxígeno.

De particular interés son también composiciones en donde R<sup>4</sup> representa un enlace.

De particular interés son también composiciones en donde  $p = o = \text{cero}$  y  $n$  es un número entero entre 1 y 20. Para este caso, es particularmente conveniente que  $R^7 = \text{hidrógeno}$ .

Alternativamente, se prefiere también que  $p = o = n = \text{cero}$ .

De particular interés son también composiciones en donde todos los  $R^5$  son hidrógeno.

De particular interés son también composiciones, en donde  $R^6$  es fenilo.

De manera muy particularmente conveniente, como componente a) para la creación de un polímero B) para la composición de acuerdo con la invención se emplea la metacrililoioxibenzofenona o metacrilato de benzofenona.

Los compuestos de las fórmulas (I), (I') y (I'') se pueden adquirir en el comercio o se preparan según procedimientos conocidos por la bibliografía. A los posibles procedimientos de preparación pertenece, por ejemplo, la transesterificación de (met)acrilatos con los correspondientes alcoholes o compuestos precursores de alcoholes.

La composición de monómeros para el componente B) comprende, además, uno o varios comonómeros b) etilénicamente insaturados que se pueden copolimerizar con a), pero que son diferentes de éstos. La proporción de los comonómeros se encuentra preferiblemente en el intervalo de 99,9 a 0,01% en peso, en particular de 50,0 a 99,5, convenientemente de 65,0 a 98,0% en peso y, de manera particularmente preferida, de 70,0 a 35,0% en peso, referido al peso de los componentes polimerizables (suma de los pesos de a) + b)).

Comonómeros b) adecuados a este respecto corresponden, por ejemplo, a la fórmula (III):



en donde  $R^{1*}$  y  $R^{2*}$  se eligen, en cada caso independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, CN, grupos alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 6 y, de manera particularmente preferida 1 a 4 átomos de carbono, lineales o ramificados, que pueden estar sustituidos con 1 a  $(2n + 1)$  átomos de halógeno, siendo  $n$  el número de los átomos de carbono del grupo alquilo (por ejemplo  $CF_3$ ), grupos alqueno o alquino  $\alpha, \beta$ -insaturados, lineales o ramificados, con 2 a 10, preferiblemente 2 a 6 y, de manera particularmente preferida, 2 a 4 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con 1 a  $(2n - 1)$  átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo  $n$  el número de los átomos de carbono del grupo alquilo, por ejemplo  $CH_2=CCL-$ , grupos cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con 1 a  $(2n - 1)$  átomos de halógeno, preferiblemente cloro, siendo  $n$  el número de los átomos de carbono del grupo cicloalquilo, grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono que pueden estar sustituidos con 1 a  $(2n - 1)$  átomos de halógeno, preferiblemente cloro, y/o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, siendo  $n$  el número de los átomos de carbono del grupo arilo;  $C(=Y^*)R^{5*}$ ,  $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$ ,  $Y^*C(=Y^*)R^{5*}$ ,  $SOR^{9*}$ ,  $SO_2R^{5*}$ ,  $OSO_2R^{5*}$ ,  $NR^{8*}SO_2R^{5*}$ ,  $PR^{5*}_2$ ,  $P(=Y^*)R^{5*}_2$ ,  $Y^*PR^{5*}_2$ ,  $Y^*P(=Y^*)R^{5*}_2$ ,  $NR^{8*}_2$ , que puede estar cuaternizado con un grupo  $R^{8*}$ , arilo o heterociclo adicional, pudiendo ser  $Y^*NR^{8*}$  S u O, preferiblemente O;  $R^{5*}$  es un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un alquiltio con 1 a 20 átomos de carbono,  $OR^{15}$  ( $R^{15}$  es hidrógeno o un metal alcalino), alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi o heterociclioxi;  $R^{6*}$  y  $R^{7*}$ , independientemente, son hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o  $R^{6*}$  y  $R^{7*}$  pueden formar juntos un grupo alqueno con 2 a 7, preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, formando un anillo de 3 a 8 miembros, preferiblemente de 3 a 6 miembros, y  $R^{8*}$  es hidrógeno, grupos alquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados; en donde  $R^{3*}$  y  $R^{4*}$ , independientemente, se eligen del grupo consistente en hidrógeno, halógeno (preferiblemente flúor o cloro), grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y  $COOR^{9*}$ , en donde  $R^{9*}$  es hidrógeno, un metal alcalino o un grupo alquilo con 1 a 40 átomos de carbono, o  $R^{1*}$  y  $R^{3*}$  pueden formar juntos un grupo de la fórmula  $(CH_2)_n$ , que puede estar sustituido con 1 a 2  $n'$  átomos de halógeno o grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , o de la fórmula  $C(=O)-Y^*-C(=O)$ , en donde  $n'$  es de 2 a 6, preferiblemente 3 ó 4, e  $Y^*$  está definido como antes; y en donde al menos 2 de los radicales  $R^{1*}$ ,  $R^{2*}$ ,  $R^{3*}$  y  $R^{4*}$  son hidrógeno o halógeno.

A ellos pertenecen, entre otros:  
(met)acrilatos de arilo tal como metacrilato de bencilo o

- metacrilato de fenilo, en donde los radicales arilo pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos hasta cuatro veces;
- 5 metacrilatos de alcoholes halogenados tales como  
 metacrilato de 2,3-dibromopropilo,  
 metacrilato de 4-bromofenilo,  
 metacrilato de 1,3-dicloro-2-propilo,  
 metacrilato de 2-bromoetilo,  
 10 metacrilato de 2-yodoetilo,  
 metacrilato de clorometilo;
- haluros de vinilo tales como, por ejemplo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;
- 15 ésteres vinílicos tal como acetato de vinilo;
- estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral tal como, p. ej.,  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tal como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;
- 20 compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama; viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;
- 25 vinil- e isoprenil-éter;
- 30 ácido maleico y derivados del ácido maleico tales como, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida;
- ácido fumárico y derivados del ácido fumárico;
- 35 ácido acrílico y ácido (met)acrílico;
- dienos tales como, por ejemplo, divinilbenceno.
- (Met)acrilatos de hidroxialquilo tales como
- 40 metacrilato de 3-hidroxiopropilo,  
 metacrilato de 3,4-dihidroxiobutilo,  
 metacrilato de 2-hidroxietilo,  
 metacrilato de 2-hidroxiopropilo,  
 (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexandiol,  
 45 (met)acrilato de 1,10-decanodiol;
- metacrilatos con contenido en carbonilo tales como
- metacrilato de 2-carboxietilo,  
 metacrilato de carboximetilo,  
 50 metacrilato de oxazolidiniletilo,  
 N-(metacrililoiloxi)formamida,  
 metacrilato de acetoniolo,  
 N-metacrililoilmorfolina,  
 N-metacrililoil-2-pirrolidinona,  
 55 N-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidinona,  
 N-(3-metacrililoiloxipropil)-2-pirrolidinona,  
 N-(2-metacrililoiloxipentadecil)-2-pirrolidinona,  
 N-(3-metacrililoiloxiheptadecil)-2-pirrolidinona;

- 5 dimetacrilatos de glicol tales como  
metacrilato de 1,4-butanodiol,  
metacrilato de 2-butoxietilo,  
metacrilato de 2-etoxietoximetilo,  
metacrilato de 2-etoxietilo;
- 10 metacrilatos de éter-alcoholes tales como  
metacrilato de tetrahidrofurfurilo,  
metacrilato de viniloxietoxietilo,  
metacrilato de metoxietoxietilo,  
metacrilato de 1-butoxipropilo,  
metacrilato de 1-metil-(2-viniloxi)etilo,  
15 metacrilato de ciclohexiloximetilo,  
metacrilato de metoximetoxietilo,  
metacrilato de benciloximetilo,  
metacrilato de furfurilo,  
metacrilato de 2-butoxietilo,  
metacrilato de 2-etoxietoximetilo,  
20 metacrilato de 2-etoxietilo,  
metacrilato de aliloximetilo,  
metacrilato de 1-etoxibutilo,  
metacrilato de metoximetilo,  
metacrilato de 1-etoxietilo,  
25 metacrilato de etoximetilo y (met)acrilatos etoxilados que presentan preferiblemente 1 a 20, en particular 2 a 8 grupos etoxi;
- 30 (met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilato-amidas tal como  
N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida,  
metacrilato de dimetilaminopropilo,  
metacrilato de 3-dietilaminopentilo,  
(met)acrilato de 3-dibutilaminohexadecilo;
- 35 nitrilos del ácido (met)acrílico y otros metacrilatos nitrogenados tales como  
N-(metacriloiloxietil)diisobutilcetimina,  
N-(metacriloiloxietil)dihexadecilcetimina,  
metacriloilamidoacetónitrilo,  
2-metacriloiloxietilmetilcianamida,  
40 metacrilato de cianometilo;
- 45 (met)acrilatos heterocíclicos tales como  
(met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo,  
(met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo y  
1-(2-metacriloiloxietil)-2-pirrolidona;
- 50 metacrilatos de oxiranilo tales como  
metacrilato de 2,3-epoxibutilo,  
metacrilato de 3,4-epoxibutilo,  
metacrilato de 10,11-epoxiundecilo,  
metacrilato de 2,3-epoxiciclohexilo,  
metacrilato de 10,11-epoxihexadecilo; así como  
metacrilato de glicidilo.
- 55 A comonómeros b) particularmente adecuados pertenecen, entre otros, metacrilatos, acrilatos, estirenos y mezclas que comprenden dos o más componentes de los grupos antes mencionados. Ejemplos de (met)acrilatos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo,

(met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metil- o etil-triglicol, metacrilato de butildiglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, así como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y sus homólogos superiores, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol y sus homólogos superiores, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol, di(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de un trimetilolpropano etoxilado con 3 - 10 moles de óxido de etileno, di(met)acrilato de un bisfenol-A etoxilado con 2 - 20 moles de óxido de etileno, preferiblemente 2-10 moles de óxido de etileno y/o un dimetacrilato de polietilenglicol con 1 - 15 unidades de óxido de etileno y (met)acrilato de alilo. Otros ejemplos son ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-metilol(met)acrilamida, monoésteres del ácido maleico y succínico con metacrilato de hidroxietilo y el éster del ácido fosfórico de (met)acrilato de hidroxietilo, cuya porción está la mayoría de las veces subordinada.

Se entiende, además, que para crear un polimerizado B) también se pueden emplear varios tipos de monómeros b). Así, el componente B) puede obtenerse también mediante polimerización de dos o más monómeros de la clase b) distintos entre sí.

De particular interés para la invención es elegir el componente b) de monómeros de (met)acrilato. En este caso, es muy particularmente preferido que el componente b) sea metacrilato de metilo.

En otra forma de realización, se prefiere que el componente b) presente metacrilato de n-butilo.

Polímeros de acuerdo con la invención particulares se pueden obtener también mediante el empleo de un componente b) que se elige de (met)acrilatos con 3 a 5 átomos de carbono en el grupo éster. A ellos pertenecen, entre otros, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo y metacrilato de n-pentilo. De los monómeros mencionados, se prefiere particularmente metacrilato de n-butilo.

Polímeros de acuerdo con la invención particulares se distinguen asimismo por que b) es una mezcla de monómeros que presenta metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo.

Composiciones muy particularmente preferidas de la invención se caracterizan porque el componente b) se elige de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico o una mezcla que comprende dos o todos los tres componentes precedentemente mencionados.

Resultan composiciones todavía más preferidas si b) comprende metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico, de manera particularmente conveniente en la relación de 55 : 44 : 1 a 45 : 54 : 1, referido a la suma de los pesos de los tres componentes de b) mencionados hasta el 100 por ciento en peso.

Los polímeros B) contenidos en la composición de acuerdo con la invención se obtienen en general, al igual que los polímeros A), mediante polimerización en los radicales. La polimerización en los radicales libres habitual se describe ampliamente, entre otros, en Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición.

En el marco de la presente invención, la polimerización se inicia utilizando al menos un iniciador de la polimerización para la polimerización en los radicales. A ellos pertenecen, entre otros, los iniciadores azo muy conocidos en el mundo científico tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 1,1-azobisciclohexancarbonitrilo, peróxidos orgánicos tales como peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo tales como peróxido de dilauroílo, peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, perésteres tales como peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, y similares.

Iniciadores de la polimerización muy particularmente apropiados para los fines de la presente invención comprenden, en particular, los siguientes compuestos:

peróxido de metil-etil-cetona,  
 peróxido de acetil-acetona,  
 peróxido de dilauroílo,  
 per-2-etilhexanoato de terc.-butilo,  
 peróxido de cetona,  
 peroxctoato de terc.-butilo,  
 peróxido de metil-isobutil-cetona,

- peróxido de ciclohexanona,  
 peróxido de dibenzoilo,  
 peroxibenzoato de terc.-butilo,  
 peroxi-isopropilcarbonato de terc.-butilo,  
 5 2,5-bis-(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano,  
 peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo,  
 peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc.-butilo,  
 peróxido de dicumilo,  
 1,1-bis-(terc.-butilperoxi)-ciclohexano,  
 10 1,1-bis-(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano,  
 hidroperóxido de cumilo,  
 hidroperóxido de terc.-butilo,  
 peroxidicarbonato de bis-(4-terc.-butilciclohexilo),  
 2,2'-azobisisobutironitrilo,  
 15 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo),  
 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo,  
 peroxidicarbonato de diisopropilo,  
 peroxipivalato de terc.-amilo,  
 di-(2,4-diclorobenzoil)-peróxido,  
 20 peroxipivalato de terc.-butilo,  
 dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano),  
 di-(3,5,5-trimetil-hexanoil)-peróxido,  
 peróxido de dioctanoilo,  
 peróxido de didecanoilo,  
 25 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina),  
 di-(2-metilbenzoil)-peróxido,  
 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo,  
 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo),  
 2,5-dimetil-2,5-di-(2-etilhexanoilperoxi)-hexano,  
 30 4,4'-azobis-(ácido cianopentanoico)  
 di-(4-metilbenzoil)-peróxido,  
 peróxido de dibenzoilo,  
 peroxi-2-etilhexanoato de terc.-amilo,  
 peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo,  
 35 peroxi-isobutirato de terc.-butilo,  
 así como mezclas de los iniciadores de la polimerización antes mencionados.

Los polímeros de acuerdo con la invención pueden obtenerse en masa o también en disolución. Sin embargo, se  
 40 prefiere su obtención mediante polimerización según la polimerización en emulsión ya descrita ampliamente más  
 arriba en relación con el componente A).

La polimerización para la preparación de los polímeros B) puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un  
 45 transmisor de la cadena. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un transmisor de la  
 cadena o de los así denominados reguladores. En calidad de transmisores de la cadena pueden emplearse  
 especies típicas descritas para las polimerizaciones en los radicales tal como ya se describieron más arriba.

En particular se aconseja el empleo de mercaptanos tal como, por ejemplo, n-butilmercaptano, n-  
 dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo o tetratioglicolato de pentaeritrita; empleándose el  
 50 transmisor de la cadena preferiblemente en cantidades de 0,05 a 5,0% en peso, preferiblemente en cantidades de  
 0,1 a 2,0% en peso y, de manera particularmente preferida, en cantidades de 0,2 a 1,0% en peso, en cada caso  
 referidas a la masa total de los compuestos etilénicamente insaturados. A este respecto, el experto en la materia  
 puede recurrir a la bibliografía científica, en particular a los documentos H. Rausch-Puntigam, T. Völker "*Acryl- und*  
 55 *Methacrylverbindungen*" Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl "*Methoden der organischen Chemie*" tomo  
 XIV/1, págs. 66 y siguientes., Georg Thieme, Heidelberg, 1961 y Kirk-Othmer "*Encyclopedia of Chemical*  
*Technology*" Vol. 1, págs. 296 y siguientes, J. Wiley, Nueva York 1978. En el marco de la presente invención se  
 prefiere muy particularmente el uso de tioglicolato de 2-etilhexilo o tetratioglicolato de pentaeritrita en calidad de  
 transmisores de la cadena o reguladores. Éstos se emplean en una forma de realización preferida, en una cantidad  
 de 0,05 a 5% en peso, referido a la masa total de los componentes a) y b).



El peso molecular de los copolímeros con contenido en (met)acrilato de benzofenona del tipo B) puede variar a lo largo de un amplio intervalo. En el marco de la presente invención, las cantidades de monómeros, iniciador de la polimerización, transmisor de cadena y, eventualmente, disolventes se eligen preferiblemente de modo que se obtenga una media ponderal del peso molecular en el intervalo de  $10^3$  y  $10^6$  g/mol, preferiblemente en el intervalo de  $10^4$  a menos de  $10^6$  g/mol, convenientemente en el intervalo de  $2 \times 10^4$  a menos de  $10^6$  g/mol, en particular en el intervalo de  $5 \times 10^4$  a menos de  $10^6$  g/mol. Particularmente preferidos son pesos moleculares en el intervalo de  $10^5$  a  $10^6$  g/mol. Estos valores se refieren en cada caso a la media ponderal del peso molecular (Mw).

Los pesos moleculares pueden determinarse según métodos conocidos. Por ejemplo, puede emplearse la cromatografía de permeación en gel, también conocida por "cromatografía de exclusión por tamaño" (SEC – siglas en inglés). Asimismo, se puede emplear un procedimiento osmométrico tal como, por ejemplo, la "osmometría en fase de vapor" para la determinación de los pesos moleculares. Los procedimientos mencionados se describen, por ejemplo, en: P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953), Capítulo VII, 266-316, así como en "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F.A. Bovey y F.H. Winslow, compiladores, Academic Press (1979), 296-312, así como en W.W. Yau, J.J. Kirkland y D.D. Bly "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, Nueva York, 1979. Preferiblemente, para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros presentados en esta memoria se emplea la cromatografía de permeación en gel. Preferiblemente, debería medirse frente a patrones de poli(acrilato de metilo) o de poli(acrilato).

La polimerización para obtener los polímeros de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a depresión o a sobrepresión. Tampoco es crítica la temperatura de polimerización. Por lo general se encuentra, sin embargo, en el intervalo de  $-20^\circ$  -  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $0^\circ$  -  $180^\circ\text{C}$ , favorablemente en el intervalo de  $50^\circ$  -  $180^\circ\text{C}$ , de manera particularmente preferida de  $50^\circ$  -  $130^\circ\text{C}$  y, en particular, en el intervalo de  $60^\circ$  -  $120^\circ\text{C}$ .

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de la reacción constante, la cual fluctúa durante toda la reacción de polimerización preferiblemente en menos de  $\pm 20^\circ\text{C}$ , de manera particularmente preferida en menos de  $\pm 10^\circ\text{C}$ , en particular en menos de  $\pm 5^\circ\text{C}$  en torno a la temperatura deseada.

Para este fin, el recipiente de polimerización es rodeado preferiblemente con un medio que puede evacuar el calor de la polimerización resultante lo más rápidamente posible y bien. Para la reducción ulterior de fluctuaciones de la temperatura, se ha manifestado totalmente favorable controlar la temperatura en el recipiente de polimerización mediante la velocidad de adición del iniciador de polimerización, en donde para el aumento de la temperatura se aumenta brevemente la velocidad de adición del iniciador de la polimerización y para la reducción de la temperatura se reduce brevemente la velocidad de adición del iniciador de la polimerización.

Además, de manera favorable se procede de modo que la mezcla de reacción que comprende a los compuestos etilénicamente insaturados se dispone en un recipiente de reacción, la mezcla de reacción se regula en temperatura, utilizando un medio de regulación de la temperatura adecuado, a la temperatura de polimerización deseada de 15 hasta que la mezcla de reacción presente la temperatura de polimerización deseada, la polimerización se inicia mediante la adición o aportación dosificada del iniciador de la polimerización y directamente después de la adición o directamente después del comienzo de la aportación dosificada del iniciador de la polimerización se reduce la temperatura del medio de regulación de temperatura en 20 con respecto a la temperatura previamente ajustada, preferiblemente en 2 a  $10^\circ\text{C}$ , en particular en 5 a  $10^\circ\text{C}$ .

Las composiciones de acuerdo con la invención presentan, en función del sector de aplicación, por cada 100 partes en peso de polimerizado A), aproximadamente 1 a 400 partes en peso de polimerizado B), refiriéndose los datos cuantitativos al contenido en sólidos de la dispersión. Son particularmente ventajosas composiciones que por cada 100 partes de A) contienen aproximadamente 100 partes a 350 partes (p/p) de componente B). Estas se adecúan extraordinariamente como revestimientos protectores para sustratos minerales. Muy particularmente convenientes son composiciones que por cada 100 partes de A) presentan 200 a 300 partes de B).

Las composiciones de la invención se pueden continuar adaptando a diferentes sectores de aplicación mediante una producción o modificación habitual. Por ejemplo, se pueden añadir resinas pegajosas habituales, p. ej. resinas hidrocarbonadas, resinas de colofonio eventualmente modificadas, resinas fenólicas de terpeno, resinas de cetona, resinas de aldehído u homopolimerizados tales como poli-acrilato de 2-etilhexilo y poli-acrilato de n-butilo, además plastificantes, p. ej. a base de compuestos de mono-, di- o poli-ésteres, hidrocarburos policlorados o aceites de

parafina, colorantes y pigmentos, o estabilizadores o sustancias caucho-elásticas tales como caucho natural o sintético, poliviniléteres, así como, además, aceites de polibutadieno. Para la modificación entran también en consideración compuestos de mayor peso molecular, olefínicamente insaturados una o varias veces tales como poliesteroles esterificados con ácido acrílico y polieteroles tales como acrilato de tripropilenglicol, acrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol y politetrahidrofurano. Son adecuados, además, diacrilatos y dimetacrilatos de poli-tetrahidrofurano con pesos moleculares la mayoría de las veces de 250 a 2000 (media numérica). Compuestos al menos diolefínicamente insaturados de este tipo pueden emplearse ventajosamente en cantidades de 0,1 a 10% en peso, referido al peso de la porción de sólidos de la composición, siendo de particular interés compuestos diolefínicamente insaturados de este tipo con un peso molecular (medio numérico) de al menos 500.

Las composiciones se adecúan, en particular, en forma de dispersiones acuosas para la producción de revestimientos, recubrimientos e impregnaciones, por ejemplo también para la producción de adhesivos, láminas adhesivas y etiquetas adhesivas, así como láminas para tenazas estampadoras. Sectores de aplicación particularmente preferidos son, sin embargo, recubrimientos de sustratos minerales tales como hormigones, en particular de pisos. En este caso, las composiciones pueden aplicarse por extensión, inyección, por rodillos, rasquetas o colada, eventualmente a temperatura elevada – la mayoría de las veces en el intervalo de temperaturas de 20 a 150°C - sobre sustratos habituales, por ejemplo sobre vidrio, hormigón, teja, piedra, papel, cartón, madera, metales y láminas de material sintético, p. ej. de PVC plastificado, polietileno, poliamidas, poli(tereftalato de etilenglicol) o aluminio, así como polipropileno.

El agua contenida en la dispersión acuosa puede ser separada fácilmente por evaporación de los revestimientos, eventualmente a la temperatura ambiente o a temperaturas poco elevadas, por lo general a temperaturas de 20 a 150, preferiblemente de 50 a 80°C, empleándose de manera en sí habitual radiadores o dispositivos de circulación de aire caliente. Las capas, eventualmente secadas o presecadas, pueden reticularse a continuación mediante irradiación con luz UV, obteniéndose revestimientos bien adherentes que presentan una elevada cohesión y una buena resistencia a la exfoliación con una excelente estabilidad al envejecimiento. En este caso, no es necesaria una irradiación bajo una atmósfera de gas inerte, se puede trabajar más bien al aire libre. En calidad de radiadores UV pueden emplearse los radiadores habituales, p. ej. lámparas de vapor de mercurio de baja, mediana y alta presión, que pueden tener potencias de p. ej., 80 a 160 vatios/cm. En este caso, lámparas con una mayor potencia posibilitan, por lo general, una reticulación más rápida. En algunos casos, en la irradiación reticulante puede separarse al mismo tiempo por la porción IR de las lámparas disolvente o agua restante.

Muy particularmente ventajoso es el uso de la composición según la invención para la producción de revestimientos, recubrimientos e impregnaciones endurecibles por UV, en particular para el recubrimiento de sustratos minerales y, en este caso, de manera muy particularmente conveniente para el recubrimiento de hormigón, ante todo de pisos de hormigón. En otra forma de realización de la invención son particularmente convenientes mezclas de las dispersiones antes mencionadas con otras dispersiones cuyos sólidos son distintos de las dispersiones de acuerdo con la invención. En este caso, se revalorizan ventajosamente las propiedades de las dispersiones conocidas, por ejemplo en relación con la resistencia mecánica y otras similares más. Particularmente convenientes son mezclas de dispersiones que, referidas al peso de la porción seca de la dispersión, se presentan en una relación cuantitativa (p/p) de 1 : 99 a 99 : 1.

Resultan mezclas particularmente ventajosas si la dispersión de acuerdo con la invención (dispersión de benzofenona) se utiliza mezclada con dispersiones de poliuretano alifáticas mono-componentes, dispersiones acuosas con copolímeros de acrilato modificados (en parte con grupos funcionales aniónicos y catiónicos) y/o emulsiones de cera (p. ej. emulsiones de copolímeros de etileno). En todos los casos, ya con pequeñas adiciones de una dispersión de acuerdo con la invención, por ejemplo en el intervalo de 1 a 50 partes en peso, referido al contenido en sólidos de la dispersión, a 100 partes en peso, asimismo referido al contenido en sólidos de la dispersión distinta a las dispersiones de acuerdo con la invención pueden revalorizarse drásticamente las propiedades mecánicas de las otras dispersiones. Particularmente convenientes son usos en los que la cantidad añadida se encuentra en el intervalo de 2 a 50 partes en peso. De forma todavía más preferida se añaden por mezcla 3 a 30 partes en peso. Muy particularmente ventajoso es el empleo de cantidades en el intervalo de 4 a 25, todavía más preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 partes en peso.

Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos sirven para la explicación ulterior de la invención.

#### 55 Preparación de los polimerizados en emulsión

Todos los polimerizados en emulsión se preparan en el procedimiento de alimentación.

**Ejemplo 1**

5 Primeramente, en un vaso de precipitados de PE se emulsionaron mediante un Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4000 rpm 468,3 g de acrilato de butilo (BA), 490,0 g de metacrilato de metilo (MMA), 32,75 g de metacrililoiloxibenzofenona, 10 g de ácido metacrílico (MAS), 1,8 g de peroxodisulfato de amonio (APS), 6,67 g de Disponil FES 32 (al 30%) y 613,2 g de agua.

10 En un reactor de vidrio, que podía ser regulado en temperatura con un baño de agua y que estaba equipado con un agitador de paletas, se dispusieron 390 g de agua y 0,833 g de Disponil FES 32 (al 30%), se calentaron hasta 80°C y se mezclaron con 0,2 g de peroxodisulfato de amonio (APS) disueltos en 10 g de agua. 5 minutos después de la adición de APS, se aportó a ello de manera dosificada la emulsión previamente preparada en el espacio de 240 minutos (intervalo: alimentación durante 3 minutos, 4 minutos de pausa, 237 minutos de alimentación restante).

15 Al término de la alimentación se continuó agitando durante 1 h a 80°C. Después, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y la dispersión se separó por filtración a través de un tejido de tamiz VA con una anchura de malla de 0,09 mm.

20 La emulsión preparada tenía un contenido en sólidos de  $50 \pm 1\%$ , un valor del pH de 3, una viscosidad de 300 mPas y un valor  $r_{N5}$  de 69 nm. Después de finalizada la alimentación, se neutralizó con 2,2 g de disolución amoniacal al 25% y se continuó estabilizando con 42,86 g de una disolución acuosa al 70% de Triton X 305. La neutralización final se realizó con 5,73 g de disolución amoniacal al 25%.

25 La determinación del radio de las partículas tuvo lugar mediante PCS (espectroscopía de correlación fotónica), refiriéndose los datos indicados al valor  $r_{50}$  (el 50% de las partículas son más pequeñas, el 50% son mayores). Para ello, se empleó un analizador del tamaño de partículas inferior a la micra Beckman Coulter N5.

30 Las propiedades del agente de revestimiento, así obtenido, se examinaron con ayuda de diferentes procedimientos. Para ello, en películas secadas se llevaron a cabo ensayos para la resistencia a los disolventes y la dureza.

35 La determinación de la resistencia a los disolventes tuvo lugar utilizando metil-isobutil-cetona (MIBK – siglas en alemán), expandiendo una muestra con MIBK a la temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, la muestra se tomó del disolvente y se separó disolvente en exceso. A continuación, la muestra se secó durante 1 hora a aprox. 140°C. A partir de la pérdida de peso se calcula la porción de la muestra separada mediante el disolvente.

Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla 1.

40 Para fines comparativos se examinaron dispersiones de acrílo que no contenían monómeros reticulados bajo UV. Los resultados obtenidos están representados en la Tabla 1.

**Ejemplo Comparativo 1**

45 Primeramente, en un vaso de precipitados de PE se emulsionaron mediante un Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4000 rpm 432 g de acrilato de butilo (BA), 360 g de metacrilato de metilo (MMA), 8 g de ácido metacrílico (MAS), 2,4 g de peroxodisulfato de amonio (APS), 24,0 g de Disponil FES 32 (al 30%) y 718,4 g de agua.

50 En un reactor de vidrio que podía ser regulado en temperatura con un baño de agua y que estaba equipado con un agitador de paletas, se dispusieron 470 g de agua y 0,6 g de Disponil FES 32 (al 30%), se calentaron hasta 80°C y se mezclaron con 0,6 g de peroxodisulfato de amonio (APS) disueltos en 10 g de agua. 5 minutos después de la adición de APS, se aportó a ello de manera dosificada la emulsión previamente preparada en el espacio de 240 minutos (intervalo: alimentación durante 3 minutos, 4 minutos de pausa, 237 minutos de alimentación restante).

55 Al término de la alimentación se continuó agitando durante 1 h a 80°C. Después, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y la dispersión se separó por filtración a través de un tejido de tamiz VA con una anchura de malla de 0,09 mm.

La emulsión preparada tenía un contenido en sólidos de  $40 \pm 1\%$ , un valor del pH de 8,3 (después de

neutralización con 4 g de disolución amoniacal al 25%), una viscosidad de 13 mPas y un valor  $r_{N5}$  de 97 nm.

En películas secadas se llevaron a cabo ensayos para la resistencia a los disolventes y la estabilidad mecánica.

## 5 Ejemplo Comparativo 2

Primeramente, en un vaso de precipitados de PE se emulsionaron mediante un Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4000 rpm 352 g de acrilato de butilo (BA), 440 g de metacrilato de metilo (MMA), 8 g de ácido metacrílico (MAS), 2,4 g de peroxodisulfato de amonio (APS), 24,0 g de Disponil FES 32 (al 30%) y 718,4 g de agua.

10 En un reactor de vidrio que podía ser regulado en temperatura con un baño de agua y que estaba equipado con un agitador de paletas, se dispusieron 470 g de agua y 0,6 g de Disponil FES 32 (al 30%), se calentaron hasta 80°C y se mezclaron con 0,6 g de peroxodisulfato de amonio (APS) disueltos en 10 g de agua. 5 minutos después de la adición de APS, se aportó a ello de manera dosificada la emulsión previamente preparada en el espacio de 240 minutos (intervalo: alimentación durante 3 minutos, 4 minutos de pausa, 237 minutos de alimentación restante).

Al término de la alimentación se continuó agitando durante 1 h a 80°C. Después, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y la dispersión se separó por filtración a través de un tejido de tamiz VA con una anchura de malla de 0,09 mm.

20 La emulsión preparada tenía un contenido en sólidos de  $40 \pm 1\%$ , un valor del pH de 8,6 (después de neutralización con 4 g de disolución amoniacal al 25%), una viscosidad de 11 mPas y un valor  $r_{N5}$  de 90 nm.

En películas secadas se llevaron a cabo ensayos para la resistencia a los disolventes y la estabilidad mecánica.

## 25 Ejemplo 2

Las dispersiones de acrilato recogidas en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se diluyeron con agua hasta un contenido en sólidos de 40% y, a continuación, se mezclaron con la dispersión endurecible por UV recogida en el Ejemplo 1 en diferentes relaciones:

- 30 2a Ej. Comp. 1 con Ej. 1 25/75  
 2b Ej. Comp. 1 con Ej. 1 50/50  
 2c Ej. Comp. 1 con Ej. 1 75/25  
 2d Ej. Comp. 2 con Ej. 1 25/75  
 2e Ej. Comp. 2 con Ej. 1 50/50  
 35 2f Ej. Comp. 2 con Ej. 1 75/25

Las películas de dispersión se irradian mediante una lámpara UV de Philips (intensidad 0,9-1 mW/cm<sup>2</sup>) al cabo de en cada caso 0,5 h, 4 h y 24 h se toman muestras, se examinan y se comparan con el valor cero.

40 Tabla 1. Propiedades de los recubrimientos después de irradiación UV durante 24 h

Ensayo	Ej. 1	Ej. Com. 1	Ej. Com. 2	Ej. 2a	2b	2c	2d	2e	2f
Expansión en MIBK [%]	255	disuelto	disuelto	902	349	262	843	335	239
Expansión en etanol [%]	77	305	169	140	113	84	107	93	87
Alargamiento a la rotura [%]	148	488,3	-	425,8	210,5	196,9	163,3	162,4	168,5
Resistencia a la tracción [MPa]	9,2	3,7	-	8,8	9,6	14,9	14,3	15,3	19,6

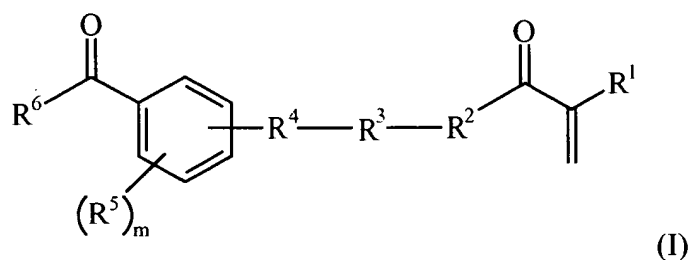
A partir de los resultados obtenidos se reconoce que tanto la absorción de disolvente en MIBK y etanol como también la resistencia a la tracción se mejoran claramente en comparación con la dispersión de acrílico pura.

45 De particular interés es también que pueda mezclarse una dispersión acabada, diseñada para recubrimientos de pisos, en mezcla con una dispersión de acuerdo con la invención que contiene uno o una pluralidad de compuestos de la fórmula (I), preferiblemente uno o una pluralidad de (met)acrilatos de benzofenona, y las mezclas muestran claras ventajas con respecto a la dispersión pura no mezclada.

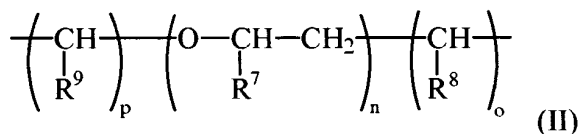
## REIVINDICACIONES

1.- Composición que presenta, en dispersión acuosa

- 5 A) por 100 partes en peso de uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato;  
 B) 1 - 400 partes en peso de uno o una pluralidad de polímeros de (met)acrilato que contienen incorporados por  
 polimerización uno o una pluralidad de los compuestos de la fórmula general (I), y que son distintos de los  
 polímeros de (met)acrilato mencionados en A), y que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión de  
 una mezcla que presenta  
 10 a) 0,1 a 99,9 por ciento en peso de al menos un compuesto de la fórmula general (I)



en donde R<sup>1</sup> significa hidrógeno o metilo;  
 R<sup>2</sup> representa oxígeno o NH;  
 15 R<sup>3</sup> representa un radical de la fórmula general II



en donde

- 20 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno o metilo,  
 n es un número entero de cero a doscientos,  
 o y p, independientemente uno de otro, son un número entero de cero a dos, en donde, para el caso de que la  
 suma de n y o y p sea cero, R<sup>3</sup> es un enlace;

R<sup>4</sup> es un enlace, oxígeno, NH, O-CO-O, HN-CO-O, HN-CO-NH o azufre;

- 25 R<sup>5</sup> representa hidrógeno, halógeno o un radical que presenta uno a 20 átomos de carbono, que eventualmente está  
 sustituido con oxígeno, nitrógeno y/o azufre, representando m un número entero de uno a cuatro; y  
 R<sup>6</sup> representa un radical arilo o heterociclilo;

y

- 30 b) 99,9 a 0,1% en peso de uno o una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados distintos de a) y  
 copolimerizables con a), proporcionando los componentes a) y b) juntos el 100% en peso de los componentes  
 polimerizables de la mezcla;  
 y en donde las partes en peso de A) y B) se refieren a la porción en sólidos de los polímeros A) o B) en la  
 35 dispersión acuosa.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que R<sup>1</sup> es metilo.

3.- Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que R<sup>2</sup> es oxígeno.

4.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que R<sup>4</sup> representa un enlace.

5.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que p = o = cero y n es un  
 45 número entero entre 1 y 20.

- 6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada por que  $R^7$  = hidrógeno.
- 7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que  $p = o = n =$  cero.
- 5 8.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que todos los  $R^5$  son hidrógeno.
- 9.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que  $R^6$  es fenilo.
- 10.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente b) se elige de monómeros de (met)acrilato.
- 10 11.- Composición según la reivindicación 10, caracterizada por que el componente b) se elige de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico o una mezcla que comprende dos o los tres componentes precedentemente mencionados.
- 15 12.- Composición según la reivindicación 11, caracterizado por que b) comprende metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico en la relación de 55 : 44 : 1 a 45 : 54 : 1, referido a la suma de los pesos de los tres componentes mencionados de b) a 100 por ciento en peso.
- 20 13.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero de (met)acrilato A) se puede obtener mediante copolimerización de monómeros elegidos de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico o una mezcla que comprende dos o los tres componentes precedentemente mencionados.
- 25 14.- Composición según la reivindicación 13, caracterizado por que A) comprende metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido metacrílico en la relación de 55 : 44 : 1 a 45 : 54 : 1, referido a la suma de los pesos de los tres componentes mencionados de A) a 100 por ciento en peso.
- 30 15.- Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 14 precedentes para la producción de revestimientos, recubrimientos e impregnaciones endurecibles por UV.
- 16.- Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 14 para el recubrimiento de sustratos minerales.
- 35 17.- Uso según la reivindicación 16 para el recubrimiento de hormigón.
- 18.- Uso según una de las reivindicaciones 15 a 17 en mezcla con dispersiones distintas de las composiciones conformes a las reivindicaciones 1 a 14.
- 40 19.- Uso según la reivindicación 18 en una relación cuantitativa (p/p) de 1 : 99 a 99 : 1, en cada caso referido al peso de la porción seca de la dispersión conforme a las reivindicaciones 1 a 14 así como de la dispersión distinta de ella.