

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 550**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 267/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2008 E 08708655 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2115015**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una composición polimérica acuosa usando reguladores de cadena radicalarios solubles en agua**

30 Prioridad:

07.02.2007 EP 07101884

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

16.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ELIZALDE, OIHANA y
GERST, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 468 550 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

Procedimiento para la preparación de una composición polimérica acuosa usando reguladores de cadena radicalarios solubles en agua

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una composición polimérica acuosa para su uso de acuerdo con la reivindicación 1 mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de una mezcla de monómeros M, que está compuesta por

- 10 i) del 0,01 % al 10 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado M1, que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y
ii) del 90 % al 99,99 % en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado M2, que se diferencia de los monómeros M1,

en un medio acuoso en presencia de un polímero A, polímero A que está constituido por

- 15 a) del 80 % al 100 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado [monómeros A1] y
b) del 0 % al 20 % en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado distinto de los monómeros A1 [monómeros A2], en forma polimerizada, y en el que
la proporción de la cantidad total de la mezcla de monómeros M (cantidad de monómeros total M) con respecto a la cantidad total del polímero A asciende a de 1:99 a 99:1, que está caracterizado porque el polímero A se preparó en un medio acuoso mediante polimerización iniciada por radicales de los monómeros A1 y A2 en presencia de un regulador de cadena radicalario que contiene azufre, nitrógeno y/o fósforo, que presenta a 20 °C
20 y 1 atm (= 101,3 kPa absolutos) en agua desionizada una solubilidad ≥ 5 g/100 g de agua.

Es igualmente objeto de la presente invención el uso de esta composición polimérica acuosa como aglutinante en la fabricación de adhesivos, masas de obturación, cuerpos moldeados de sustratos fibrosos o granulados, revoques plásticos, masas para estucar papel, pinturas y para la impregnación de papeles soporte así como para la modificación de aglutinantes minerales o plásticos.

25 En la solicitud de patente alemana no publicada con el número de referencia DE 102006001979.2 se da a conocer el uso de una composición polimérica acuosa, que contiene un poliácido y un polímero funcionalizado con grupos epoxi o hidroxialquilo, para la impregnación de papel soporte. En la solicitud de patente alemana igualmente no publicada con el número de referencia DE 102006019184.6 se da a conocer el uso de una composición polimérica acuosa que contiene un poliácido y un polímero funcionalizado con grupos epoxi o hidroxialquilo, como aglutinante para sustratos en forma de fibra o granulares.

El objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento mejorado para la preparación de una composición polimérica acuosa que contuviera un poliácido y un polímero funcionalizado con grupos epoxi o hidroxialquilo.

De acuerdo con esto se encontró el procedimiento definido anteriormente.

35 La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito previamente con frecuencia y se conoce por tanto suficientemente por el experto [véase para ello Emulsionspolymerisation en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, volumen 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosas iniciadas por radicales se realizan habitualmente distribuyendo de manera dispersa los monómeros etilénicamente insaturados, con el uso conjunto de coadyuvantes de dispersión, en el medio acuoso en forma de gotas de monómeros y polimerizándolos por medio de un iniciador de polimerización radicalario. El presente procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una composición polimérica acuosa se diferencia del estado de la técnica conocido debido a que la mezcla de monómeros M se polimeriza por radicales en presencia de un polímero A que se preparó usando un regulador de cadena radicalario específico.

50 Para la preparación de la composición polimérica acuosa se usa agua transparente, preferente agua potable y en particular preferentemente agua desionizada, cuya cantidad total se dimensiona de modo que ésta ascienda a del 30 % al 90 % en peso y ventajosamente del 40 % al 60 % en peso, respectivamente con respecto a la composición polimérica acuosa.

De acuerdo con la invención se usa un polímero A que está constituido por

- 55 a) del 80 % al 100 % en peso de al menos un monómero A1 y
b) del 0 % al 20 % en peso de al menos un monómero A2, en forma polimerizada,

y que se preparó en un medio acuoso mediante polimerización iniciada por radicales de los monómeros A1 y A2 en presencia de un regulador de cadena radicalario que contiene azufre, nitrógeno y/o fósforo, que presenta a 20 °C y 1 atm en agua desionizada una solubilidad ≥ 5 g/100 g de agua.

5 Como monómeros A1 se tienen en consideración en particular ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus posibles anhídridos así como sus sales solubles en agua, en particular sus sales de metal alcalino, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, o sus anhídridos, tales como por ejemplo anhídrido maleico, así como las sales de sodio o potasio de los ácidos mencionados anteriormente. Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o anhídrido maleico, prefiriéndose en particular ácido acrílico.

10 Para la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención se tiene en consideración como al menos un monómero A2 en particular compuestos etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse por radicales de manera sencilla con monómero A1, tales como por ejemplo etileno, monómeros vinilaromáticos, tales como estireno, α -metilostireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C, tales como especialmente acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo, fumaratos y maleatos de dimetilo o de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos C_{4-8} -conjugados, tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, con respecto a la cantidad total de monómeros A2, se combinan en una proporción de ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso y en particular preferentemente ≥ 90 % en peso o incluso forman la cantidad total de los monómeros A2. Por regla general, estos monómeros presentan en agua en condiciones normales [20 °C, 1 atm (absoluta)] únicamente una solubilidad de moderada a baja.

Los monómeros A2 que en las condiciones mencionadas anteriormente presentan una elevada solubilidad en agua son aquéllos que contienen o bien al menos un grupo ácido sulfónico y/o su correspondiente anión o al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio alquilados o protonados en el nitrógeno. A modo de ejemplo se mencionan acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. En el caso normal están contenidos los monómeros solubles en agua A2 mencionados anteriormente únicamente como monómeros de modificación en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso y en particular preferentemente ≤ 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros A2.

Los monómeros A2 que habitualmente elevan la resistencia interna de las formaciones de película de una matriz polimérica presentan normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Los ejemplos de esto son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los di-ésteres de alcoholes dihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Los ejemplos de monómeros de este tipo que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto son de especial importancia también los metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo C_1-C_8 tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Con frecuencia se usan los monómeros de reticulación A2 mencionados anteriormente en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente sin embargo en cantidades de ≤ 5 % en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de monómeros A2. En particular preferentemente no se usan sin embargo ningún monómero de reticulación A2 de este tipo para la preparación del polímero A.

Ventajosamente se usan para la preparación del polímero A como monómeros A2 aquellas mezclas de monómeros que contienen hasta

60 - del 50 % al 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanoles que presentan 1 a 12 átomos de C, o

- del 50 % al 100 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- del 50 % al 100 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- de 40 % al 100 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

5 De acuerdo con la invención ventajosamente la proporción polimerizada de monómeros A2 en el polímero A asciende a ≤ 10 % en peso o ≤ 5 % en peso. En particular ventajosamente el polímero A no contiene ningún monómero A2 de manera polimerizada.

Los polímeros A usados se preparan de acuerdo con la invención mediante polimerización iniciada por radicales de los monómeros A en un medio acuoso en presencia de un regulador de cadena radicalario que contiene azufre, nitrógeno y/o fósforo, que presenta a 20 °C y 1 atm en agua desionizada una solubilidad ≥ 5 g/100 g de agua.

10 La preparación principal de polímeros A es corriente para el experto (véase por ejemplo A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, capítulo 6, VCH, Weinheim, 1993 o B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, volumen 1, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1988).

15 Como reguladores de cadena radicalarios que contienen azufre se usan por ejemplo mercaptoalcanoles, tales como 2-mercaptoetanol, 2-mercaptopropanol o 3-mercaptopropanol, hidrogenosulfitos de metal alcalino, tales como hidrogenosulfito de sodio o hidrogenosulfito de potasio, así como ácido tiosulfúrico y sus sales de metal alcalino o ácido 3-mercapto-2-aminopropanoico (cisteína), como reguladores de cadena radicalarios que contienen nitrógeno se usan por ejemplo compuestos de hidroxilamina(amonio), tales como sulfato de hidroxilamonio y como reguladores de cadena radicalarios que contienen fósforo se usan por ejemplo ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido meta-fosforoso, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico o poli(ácido fosfórico) y sus sales de metal alcalino, en particular sus sales de sodio o potasio, ventajosamente hipofosfito de sodio o dihidrogenofosfato de sodio.

20 Es esencial de la invención que los reguladores de cadena radicalarios que contienen azufre, nitrógeno y/o fósforo presenten, a 20 °C y 1 atm, en agua desionizada una solubilidad ≥ 5 g, ventajosamente ≥ 10 g y en particular ventajosamente ≥ 20 g por 100 g de agua.

25 En particular ventajosamente se selecciona el regulador de cadena radicalario entre ácido hipofosforoso y sus sales de metal alcalino, en particular hipofosfito de sodio, hidrogenosulfitos de metal alcalino, en particular hidrogenosulfito de sodio, sulfato de hidroxilamonio y/o 2-mercaptoetanol.

30 En la preparación del polímero A es ventajoso que la cantidad del regulador de cadena radicalario que contiene azufre, nitrógeno y/o fósforo se seleccione de modo que el peso molecular promediado en peso del polímero A ascienda a ≥ 1000 g/mol y ≤ 20000 g/mol y en particular ≥ 2000 g/mol y ≤ 15000 g/mol. El experto conoce la cantidad necesaria del regulador de cadena radicalario y las correspondientes condiciones de polimerización o éste puede determinarlas en ensayos rutinarios sencillos. De acuerdo con la invención puede usarse el polímero A en forma de su disolución acuosa o en forma de su sólido obtenido mediante secado (por ejemplo liofilización o secado por pulverización). En particular ventajosamente se usa el polímero A en forma de su disolución acuosa obtenida durante la preparación.

35 Los pesos moleculares promediados en peso de los polímeros A se determinan de manera y modo corrientes para el experto según la norma DIN 55672-1 por cromatografía de permeación en gel (por ejemplo columna lineal: Supremea M de la empresa PSS, eluyentes: 0,08 mol/l de tampón TRIS pH 7,0, agua desionizada, flujo de líquido: 0,8 ml/min, detector: refractómetro diferencial ERC 7510 de la empresa ERC, patrón interno/sustancia de calibración: sal de sodio de poli(ácido acrílico)).

40 En la preparación de la composición polimérica acuosa es posible de acuerdo con la invención disponer eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de polímero A en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que permanece eventualmente de polímero A durante la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros M. La cantidad total o la cantidad residual que permanece eventualmente de polímero A puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o continuamente con flujos de cantidad constantes o que se modifican. Ventajosamente se dispone la cantidad total de polímero A antes del desencadenamiento de la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros M en el recipiente de polimerización. En particular ventajosamente se prepara el polímero A "in-situ" en el recipiente de polimerización para la polimerización de la mezcla de monómeros M.

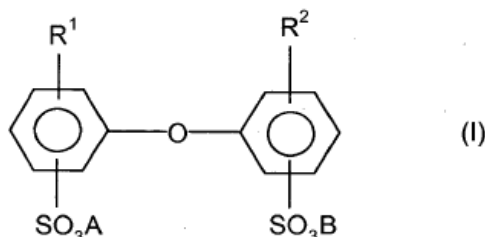
45 50 En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la composición polimérica acuosa se usan conjuntamente con frecuencia coadyuvantes de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa tanto las gotas de monómeros como las partículas poliméricas obtenidas mediante la polimerización iniciada por radicales de la mezcla de monómeros M en la fase acuosa y garantizan así la estabilidad de la composición polimérica acuosa generada. Como tales se tienen en consideración tanto los coloides protectores usados habitualmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales como emulsionantes.

5 Son coloides protectores adecuados por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Dado que el polímero A usado de acuerdo con la invención puede actuar también como coloide protector, no se usan ventajosamente de acuerdo con la invención coloides protectores adicionales.

10 Lógicamente pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Con frecuencia se usan como coadyuvantes de dispersión exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran a diferencia de los coloides protectores habitualmente por debajo de 1000 g/mol. Éstos pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Lógicamente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deben ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que puede comprobarse en caso dudoso por medio de algunos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo se aplica también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos en la mayoría de los casos no son compatibles entre sí.

15 Los emulsionantes usuales son por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50; resto alquilo: C₈ a C₃₆) así como sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de OE: 3 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Han resultado como sustancias tensioactivas además compuestos de fórmula general I



25 en la que R¹ y R² significan alquilo C₄ a C₂₄ y uno de los restos R¹ o R² también puede representar hidrógeno y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general I, R¹ y R² significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o átomo de H, no siendo R¹ y R² los dos al mismo tiempo átomos de H. A y B son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente iones sodio. Son especialmente ventajosos compuestos I, en los que A y B son iones sodio, R¹ un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² un átomo de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos I se conocen generalmente, por ejemplo por el documento US-A 4 269 749, y puede obtenerse comercialmente.

Preferentemente se usan para el procedimiento de acuerdo con la invención emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

35 Por regla general, la cantidad de coadyuvantes de dispersión usado adicionalmente, en particular emulsionante, asciende a del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 1 % al 3 % en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de la mezcla de monómeros M.

40 De acuerdo con la invención es posible disponer eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de coadyuvante de dispersión en el recipiente de polimerización como parte constituyente del medio acuoso que contiene el polímero A. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de coadyuvante de dispersión durante la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros M. La cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de agente de dispersión puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de cantidad constantes o que se modifican. En particular ventajosamente se realiza la dosificación de los coadyuvantes de dispersión durante la reacción de polimerización de manera continua con flujos de cantidad constantes, en particular como parte constituyente de una emulsión monomérica acuosa.

La mezcla de monómeros M usada de acuerdo con la invención está compuesta por

- i) del 0,01 % al 10 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado M1 que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo y
- ii) del 90 % al 99,99 % en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado M2 que se diferencia de

los monómeros M1.

A este respecto puede usarse la mezcla de monómeros M de acuerdo con la invención en forma de sus componentes individuales separados monómeros M1 y monómeros M2, por ejemplo en forma de flujos individuales separados, como también en forma de una mezcla homogénea de los monómeros M1 y M2, por ejemplo en forma

5

de una emulsión de monómeros homogénea. Como monómeros M1 se tienen en cuenta en particular acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo así como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo con grupos hidroxialquilo C2 a C10, en particular grupos hidroxialquilo C2 a C4 y preferentemente grupos hidroxialquilo C2 y C3. A modo de ejemplo se mencionan acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o

10

metacrilato de 4-hidroxibutilo. Con ventaja especial se usa sin embargo acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo como monómero M1, prefiriéndose en particular metacrilato de glicidilo. De acuerdo con la invención es posible disponer, eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de monómeros M1 en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de monómeros M1 durante la reacción de polimerización. La cantidad

15

total o la cantidad residual que queda eventualmente de monómeros M1 puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de cantidad constante o que se modifican. En particular ventajosamente se realiza la dosificación de los monómeros M1 durante la reacción de polimerización de manera continua con flujos de cantidad constantes, en particular como parte constituyente de una emulsión de monómeros acuosa. Para la preparación de las composiciones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención se tiene en consideración como al menos un monómero M2 en particular compuestos etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse por radicales de manera sencilla con monómero M1, tales como por ejemplo etileno, monómeros vinilaromáticos, tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltolueno, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C, tales como especialmente acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo, fumaratos y maleatos de dimetilo o de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos C₄₋₈-conjugados, tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, con respecto a la cantidad total de monómeros M2, se combinan en una proporción de ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso y en particular preferentemente ≥ 90 % en peso. Por regla general, estos monómeros presentan en agua en condiciones normales [20 °C, 1 atm (absoluta)] únicamente una solubilidad de moderada a baja.

20

25

30

35

Los monómeros M2 que en las condiciones mencionadas anteriormente presentan una elevada solubilidad en agua son aquellos que contienen o bien al menos un grupo ácido y/o su correspondiente anión o al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio alquilados o protonados en el nitrógeno. A modo de ejemplo se mencionan ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C y sus amidas, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-terc-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida y metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. En el caso normal están contenidos los monómeros solubles en agua M2 mencionados anteriormente únicamente como monómeros de modificación en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso y en particular preferentemente ≤ 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M2.

40

45

Los monómeros M2 que habitualmente elevan la resistencia interna de las formaciones de película de una matriz polimérica presentan normalmente al menos un grupo N-metilol o carbonilo o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Los ejemplos de esto son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los di-ésteres de alcoholes dihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Los ejemplos de monómeros de este tipo que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o

50

55

60

isocianurato de trialilo. En este contexto son también importantes compuestos tales como diacetonacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Con frecuencia se usan los monómeros de reticulación M2 mencionados anteriormente en cantidades de $\leq 10\%$ en peso, preferentemente en cantidades de $\leq 5\%$ en peso y en particular preferentemente en cantidades de $\leq 3\%$ en peso, respectivamente con respecto a la cantidad total de monómeros M2. Sin embargo, con frecuencia no se usa ningún monómero de reticulación M2 de este tipo.

5 Ventajosamente se usan de acuerdo con la invención como monómeros M2 aquellas mezclas de monómeros que contienen hasta

- del 50 % al 99,9 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que presentan de 1 a 12 átomos de C o

10 - del 50 % al 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno o

- del 50 % al 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno o

- del 40 % al 99,9 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

En particular ventajosamente se usan de acuerdo con la invención como monómeros M2 aquellas mezclas de monómeros que contienen hasta

15 - del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y del 50 % al 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcoholes que presentan de 1 a 12 átomos de C o

20 - del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y del 50 % al 99,9 % en peso de estireno y/o butadieno o

- del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y del 50 % al 99,9 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno o

25 - del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que presenta de 3 a 6 átomos de C y/o su amida y del 40 % al 99,9 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

De acuerdo con la invención es posible disponer eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de monómeros M2 en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de monómeros M2 durante la reacción de polimerización. La cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de monómeros M2 puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de cantidad constante o que se modifican. En particular ventajosamente se realiza la dosificación de los monómeros M2 durante la reacción de polimerización de manera continua con flujos de cantidad constantes, en particular como parte constituyente de una emulsión de monómeros acuosa.

30 Ventajosamente se usan los monómeros M1 y M2 conjuntamente como mezcla de monómeros M, en particular en forma de una emulsión de monómeros acuosa.

De acuerdo con la invención ventajosamente se usan mezclas de monómeros M, cuya cantidad total de monómeros M1 asciende a del 0,1 % en peso al 5 % en peso y en particular del 0,5 % en peso al 3 % en peso y de manera correspondiente la cantidad total de monómeros M2 asciende a del 95 % en peso al 99,9 % en peso y en particular del 97 % en peso al 99,5 % en peso.

El desencadenamiento de la reacción de polimerización iniciada por radicales de la mezcla de monómeros M se realiza por medio de un iniciador de polimerización radicalario (iniciador de radicales) habitual para el experto para la polimerización en emulsión acuosa. Puede tratarse a este respecto en principio tanto de peróxidos como de compuestos azoicos. Lógicamente se tienen en consideración también sistemas de iniciadores redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, tales como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, mono- y di-potasio o de amonio o peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de terc-butilo o de dicumilo. Como compuesto azoico se usan esencialmente 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas de iniciadores redox se tienen en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con etapa de oxidación baja, tales como sulfitos alcalinos,

por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo formaldehidosulfoxilato de potasio y/o sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales multivalentes, tales como sulfato de hierro(II), sulfato de amonio y hierro(II), fosfato de hierro(II), enodoles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad del iniciador de radicales usado, con respecto a la cantidad total de la mezcla de monómeros M, asciende a del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 3 % en peso y en particular preferentemente del 0,2 % al 1,5 % en peso. Si se usan compuestos tanto como reguladores de cadena radicalarios como como agentes de reducción en un sistema de iniciadores redox, entonces se eleva su cantidad de uso correspondientemente.

De acuerdo con la invención es posible disponer eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de iniciador de radicales en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de iniciador de radicales durante la reacción de polimerización. La cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de iniciador de radicales puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de cantidad constante o que se modifican. En particular ventajosamente se realiza la dosificación del iniciador de radicales durante la reacción de polimerización de manera continua con flujo de cantidad constante, en particular en forma de una disolución acuosa del iniciador de radicales. Si se usan agentes de reducción como reguladores de cadena radicalarios, entonces ha de prestarse atención a que con su uso como componente en un sistema de iniciadores redox, éste se encuentra siempre en exceso con respecto al agente de oxidación.

El desencadenamiento de la reacción de polimerización se realiza a este respecto en condiciones de temperatura y presión en las que discurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de la mezcla de monómeros M con velocidad de polimerización suficiente; ésta depende a este respecto en particular del iniciador de radicales usado. Ventajosamente se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de modo que el iniciador de radicales presente un tiempo de semivida ≤ 3 horas, en particular ventajosamente ≤ 1 hora y de manera muy especialmente ventajosa ≤ 30 minutos y siempre estén presentes suficientes radicales para iniciar la polimerización por radicales y mantenerla. En caso necesario, pueden determinarse el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización por un experto en ensayos previos sencillos.

Dependiendo del iniciador de radicales seleccionado se tiene en consideración como temperatura de reacción para la reacción de polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención de la mezcla de monómeros M todo el intervalo de 0 °C a 170 °C. A este respecto se usan pro regla general temperaturas de 50 °C a 120 °C, en particular de 60 °C a 110°C y ventajosamente de 70 °C a 100 °C. La reacción de polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención puede realizarse a una presión inferior, igual o superior a 1 atm, de modo que la temperatura de polimerización sobrepase 100 °C y pueda ascender a hasta 170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo con presión elevada. A este respecto puede adoptar la presión 120, 150, 200, 500, 1000, 1500 kPa (absolutos) o aún valores más altos. Si se realizan las reacciones de polimerización a vacío parcial, se ajustan las presiones de 95 kPa, con frecuencia de 90 kPa y frecuentemente 85 kPa (absolutos). Ventajosamente se realiza la polimerización en emulsión iniciada por radicales de acuerdo con la invención a 1 atm (absoluta) bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Por regla general el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza ventajosamente disponiendo en un recipiente de polimerización a de 20 °C a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica bajo atmósfera de gas inerte al menos una cantidad parcial del agua desionizada usada, eventualmente una cantidad parcial del iniciador de radicales y de la mezcla de monómeros M y la cantidad total de polímero A, a continuación de esto se calienta la mezcla original con agitación hasta la temperatura de polimerización adecuada y después se dosifican la cantidad residual que queda eventualmente o la cantidad total de iniciador de radicales y la mezcla de monómeros M a la mezcla de polimerización.

De acuerdo con la invención la polimerización en emulsión de la mezcla de monómeros M se realiza en un medio acuoso en presencia de un polímero A, ascendiendo la proporción de la cantidad de monómeros total M con respecto a la cantidad total del polímero A a de 1:99 a 99:1, con frecuencia a de 10:90 a 90:10, ventajosamente a de 20:80 a 80:20 y en particular ventajosamente a de 40:60 a 60:40.

El medio de reacción acuoso puede comprender principalmente también aún cantidades bajas de disolventes orgánicos solubles en agua, tales como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, sin embargo también acetona etc. Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo, en ausencia de tales disolventes.

Mediante variación dirigida del tipo y la cantidad de los monómeros M1 y M2 es posible para el experto de acuerdo con la invención preparar composiciones poliméricas acuosas cuyos polímeros M constituidos por los monómeros M1 y M2 en forma polimerizada presenten una temperatura de transición vítrea o un punto de fusión en el intervalo

de -60 °C a 270 °C. Como temperatura de transición vítrea o punto de fusión del polímero M debe entenderse a este respecto en el contexto de este documento aquella temperatura de transición vítrea o aquel punto de fusión a la que/ al que se presentaría el polímero obtenido en la polimerización exclusiva de la mezcla de monómeros M, es decir polimerización en ausencia del polímero A. De acuerdo con la invención ventajosamente, la temperatura de transición vítrea del polímero M asciende a de ≥ -20 °C a ≤ 105 °C y preferentemente de ≥ 20 °C a ≤ 100 °C.

Con la temperatura de transición vítrea T_g se quiere decir el valor límite de la temperatura de transición vítrea, al que ésta tiende de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, volumen 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea o el punto de fusión se determina según el procedimiento DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de punto medio, norma DIN 53765).

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser.II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para la temperatura de transición vítrea de copolímeros como máximo débilmente reticulados en buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en la que x^1, x^2, \dots, x^n significan las fracciones másicas de los monómeros 1, 2, \dots, n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los respectivos polímeros constituidos respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, \dots, n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayor parte de los monómeros se conocen y se mencionan por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, volumen A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros la forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª edición J.Wiley, Nueva York 1975, y 3ª edición J. Wiley, Nueva York 1989).

Las composiciones poliméricas acuosas accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan con frecuencia composiciones poliméricas (de manera correspondiente polímero A, polímero M así como polímero A injertado con polímero M) cuya temperatura de formación de película mínima MFT asciende a de ≥ 10 °C a ≤ 70 °C, con frecuencia de ≥ 20 °C a ≤ 60 °C o preferentemente de ≥ 25 °C a ≤ 50 °C. Dado que la MFT por debajo de 0 °C ya no puede medirse, puede indicarse el límite inferior de la MFT únicamente mediante los valores de T_g . La determinación de la MFT se realiza según la norma DIN 53787.

Las composiciones poliméricas acuosas obtenidas de acuerdo con la invención presentan habitualmente contenidos en sólido poliméricos (suma de la cantidad total de polímero A y cantidad total de mezcla de monómeros M) de ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y con frecuencia ≥ 40 y ≤ 60 % en peso, respectivamente con respecto a la composición polimérica acuosa.

El diámetro de partícula promediado en número determinado por medio de dispersión de la luz cuasielástica (norma ISO 13321) (promedio z acumulado) se encuentra por regla general entre 10 nm y 2000 nm, con frecuencia entre 20 nm y 1000 nm y con frecuencia entre 50 y 700 nm o de 80 nm a 400 nm.

De acuerdo con la invención pueden usarse en la preparación de la composición polimérica acuosa también otros coadyuvantes opcionales habituales para el experto, tales como por ejemplo los denominados espesantes, antiespumantes, agentes de neutralización, sustancias tampón, conservantes, compuestos de transferencia de cadena por radicales y/o cargas inorgánicas.

Las composiciones poliméricas acuosas preparadas según el procedimiento mencionado anteriormente son adecuadas en particular como aglutinante en la fabricación de adhesivos, masas de obturación, cuerpos moldeados de sustratos fibrosos o granulares, revoques plásticos, masas para estucar papel, pinturas y para la impregnación de papeles brutos así como para la modificación de aglutinantes minerales o plásticos.

En particular ventajosamente son adecuadas las composiciones poliméricas acuosas de acuerdo con la invención para la modificación de aglutinantes minerales.

La invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

45 Ejemplos

Ejemplo 1

En un recipiente de 5 l con agitador de ancla y conexión de nitrógeno se agitó la muestra y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno hasta 95 °C. Al alcanzar la temperatura se añadieron 138,5 g de la alimentación 2 rápidamente y se esperó 5 minutos. Después se dosificó de manera uniforme comenzando al mismo tiempo la alimentación 1 y el resto de la alimentación 2 en el intervalo de 1,5 horas y después se polimerizó posteriormente durante 1 hora. A continuación se enfrió la temperatura hasta 80 °C y con la alimentación 3 se ajustó la mezcla a un valor de pH de 3. El poli(ácido acrílico) así obtenido tenía un peso molecular promedio en peso M_w de 9300 g/mol.

ES 2 468 550 T3

5 En la disolución acuosa de poli(ácido acrílico) mencionada anteriormente se añadieron 13 g de alimentación 5 y 11,9 g de alimentación 6 en una porción y se esperó 5 minutos. A continuación de esto se dejó dosificar de manera uniforme comenzando al mismo tiempo la alimentación 4 en el intervalo de 2 horas y el resto de las alimentaciones 5 y 6 en el intervalo de 2,5 horas. Tras finalizar las alimentaciones 5 y 6 se dejó polimerizar posteriormente otros 45 minutos. A continuación de esto se enfrió la temperatura de 80 °C a 75 °C y se dosificó de manera uniforme comenzando al mismo tiempo las alimentaciones 7 y 8 durante un espacio de tiempo de 60 minutos. A continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se filtró la dispersión acuosa de polímero obtenida a través de una red de 125 µm.

Muestra:

10 460 g de agua desionizada

Alimentación 1:

228 g de agua desionizada
650 g de ácido acrílico
59,5 g de una disolución acuosa al 50 % en peso de ácido hipofosforoso

15 Alimentación 2:

214 g de agua desionizada
16,2 g persulfato de sodio

Alimentación 3:

65,0 g de una disolución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio

20 Alimentación 4:

308 g de agua desionizada
13,9 g de una disolución acuosa al 28 % en peso de lauriletersulfato de sodio (Texapon® NSO de la empresa Cognis Deutschland GmbH)
19,5 g de metacrilato de glicidilo
25 371 g de estireno
260 g de metacrilato de metilo

Alimentación 5:

65,0 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 6:

30 59,5 g de una disolución acuosa al 13,1 % en peso de acetonabisulfito (producto de adición 1:1 de acetona y hidrogenosulfito de sodio)

Alimentación 7:

26,0 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 8:

35 31,8 g de una disolución acuosa al 13,1 % en peso de acetonabisulfito

Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un valor de pH de 2,5 y un contenido en sólido del 49,5 % en peso. La viscosidad de la dispersión acuosa de polímero ascendía a 125 mPas. El valor de LD se determinó en el 54 %.

40 El contenido en sólido se determinó generalmente secándose una muestra de aproximadamente 1 g en un armario de desecación de aire circulante durante dos horas a 120 °C. Se realizaron respectivamente dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan valores promedio de los dos resultados de medición.

La viscosidad se determinó generalmente con un Rheomat de la empresa Physica a una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹ de acuerdo con la norma DIN 53019 a 23 °C.

45 El valor de pH se determinó generalmente con un pH-metro handylab 1 de la empresa Schott a temperatura ambiente.

La determinación del peso molecular promediado en peso del polímero A se realizó generalmente por medio de cromatografía de permeación en gel (columna lineal: Supremea M de la empresa PSS, eluyentes: 0,08 mol/l de

tampón TRIS pH 7,0, agua desionizada, flujo de líquido: 0,8 ml/min, detector: refractómetro diferencial ERC 7510 de la empresa ERC; patrón interno: sal de sodio de poli(ácido acrílico)).

El valor de LD se realizó generalmente por medio de la dispersión acuosa de polímero diluida hasta el 0,01 % en peso por medio de un espectrómetro DR/2010 de la empresa Hach. Como patrón se usó agua desionizada.

5 Ejemplo 2

En un recipiente de 5 l con agitador de ancla y conexión de nitrógeno se agitó la muestra y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno hasta 95 °C. Después se dosificaron de manera uniforme comenzado al mismo tiempo la alimentación 1 en el intervalo de 1,5 horas, la alimentación 2 en el intervalo de 1,75 horas y la alimentación 3 en el intervalo de 1,25 horas. Tras finalizar la alimentación 2 se dejó polimerizar posteriormente aún durante 0,5 horas. A continuación de esto se añadió la alimentación 4 en una dosis y se redujo la temperatura hasta 80 °C. El poli(ácido acrílico) así preparado presentaba un peso molecular promediado en peso Mw de 6100 g/mol.

En la disolución acuosa de poli(ácido acrílico) mencionada anteriormente se añadieron a 80 °C 32,5 g de la alimentación 6 y 24,8 g de 7 en una dosis en cada caso y se esperó 5 minutos. A continuación de esto se dejó dosificar de manera uniforme comenzando al mismo tiempo la cantidad total de la alimentación 5 en el intervalo de 2 horas y las cantidades residuales de las alimentaciones 6 y 7 en el intervalo de 2,25 horas. Tras finalizar las alimentaciones 6 y 7 se dejó polimerizar posteriormente aún durante 45 minutos. A continuación de esto se enfrió la temperatura de 80 °C a 75 °C y se dosificó de manera uniforme comenzando al mismo tiempo las alimentaciones 8 y 9 durante un espacio de tiempo de 60 minutos. A continuación de esto se dosificó, para la reducción del olor, la alimentación 10 en el intervalo de 30 minutos y se agitó durante otros 30 minutos a esta temperatura. Al final enfriamiento. A continuación de esto se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se filtró la dispersión acuosa de polímero obtenida a través de una red de 125 µm.

Muestra:

249 g de agua desionizada

Alimentación 1:

25 320 g de agua desionizada
650 g de ácido acrílico

Alimentación 2:

216 g de agua desionizada
16,2 g de persulfato de sodio

30 Alimentación 3:

46,4 g de agua desionizada
35,2 g de 2-mercaptoetanol

Alimentación 4:

104 de una disolución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio

35 Alimentación 5:

260 g de agua desionizada
46,4 g de una disolución acuosa al 28 % en peso de Texapon® NSO
19,5 g de metacrilato de glicidilo
358 g de estireno
40 247 g de metacrilato de metilo
26,0 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 6:

130 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

Alimentación 7:

45 99,2 g de una disolución acuosa al 13,1 % en peso de acetabisulfito

Alimentación 8:

26,0 g de una disolución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo

ES 2 468 550 T3

Alimentación 9:

31,8 g de una disolución acuosa al 13,1 % en peso de acetonabisulfito

Alimentación 10:

11,7 g de una disolución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno

- 5 Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un valor de pH de 3,4 y un contenido en sólido del 49,3 % en peso. La viscosidad de la dispersión acuosa de polímero ascendía a 113 mPas. El valor de LD se determinó en el 83%.

Ejemplo 3

- 10 En un recipiente de 5 l con agitador de ancla y conexión de nitrógeno se agitó la muestra y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno hasta 95 °C. Al obtener la temperatura se dosificaron de manera uniforme comenzando al mismo tiempo la alimentación 1 en el intervalo de 1,5 horas, la alimentación 2 en el intervalo de 1,75 horas y la alimentación 3 en el intervalo de 1,25 horas y después se polimerizó posteriormente durante 0,5 horas. A continuación se redujo la temperatura hasta 85 °C, después se dosificó de manera uniforme la alimentación 4 en el intervalo de 0,5 horas y a continuación se agitó posteriormente durante otras 0,5 horas a la temperatura mencionada anteriormente. El poli(ácido acrílico) así obtenido tenía un peso molecular promediado en peso Mw de 15300 g/mol.

- 15 En la disolución acuosa de poli(ácido acrílico) mencionada anteriormente se añadieron 9,5 g de la alimentación 5 en el intervalo de 2 minutos y 11,9 g de la alimentación 6 en el intervalo de 1 minuto y se esperó 5 minutos. A continuación de esto se dejó dosificar de manera uniforme comenzando al mismo tiempo los restos de las alimentaciones 5 y 6 en el intervalo de 2,75 horas. Tras finalizar las alimentaciones 5 y 6 se dejó polimerizar posteriormente aún 45 minutos. A continuación de esto se añadió la alimentación 7 en una porción. A continuación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se filtró la dispersión acuosa de polímero obtenida a través de una red de 125 µm.

Muestra:

459 g de agua desionizada

25 Alimentación 1:

260 g de agua desionizada
675 g de ácido acrílico

Alimentación 2:

- 30 220 g de agua desionizada
16,2 g de persulfato de sodio

Alimentación 3:

70,9 g de agua desionizada
47,3 g de hidrogenosulfito de sodio

Alimentación 4:

- 35 9,0 g de una disolución acuosa al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno

Alimentación 5:

- 40 208 g de agua desionizada
60,3 g de una disolución acuosa al 28 % en peso de Texapon® NSO
7,5 g de una disolución acuosa al 45 % en peso de Dowfax® 2A1
20,3 g de metacrilato de glicidilo
371 g estireno
257 g metacrilato de metilo
27,0 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 6:

- 45 179 g de agua desionizada
13,5 g de persulfato de sodio

Alimentación 7:

ES 2 468 550 T3

56,5 g de una disolución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio

Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un valor de pH de 3,2 y un contenido en sólido del 49,4 % en peso. La viscosidad de la dispersión acuosa de polímero ascendía a 235 mPas. El valor de LD se determinó en el 65%.

5 Ejemplo comparativo 1

La realización del ejemplo comparativo 1 se realizó de manera análoga al ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de 59,5 g de una disolución acuosa al 50 % en peso de ácido hipofosforoso se usaron 29,8 g de terc-dodecilmercaptano.

10 El ensayo tuvo que interrumpirse, dado que la mezcla de reacción coaguló durante la dosificación de la alimentación 1 dando una mezcla de reacción altamente viscosa.

Ejemplo comparativo 2

La realización del ejemplo comparativo 2 se realizó de manera análoga al ejemplo 2, con la diferencia de que en lugar de 2-mercaptoetanol se usó terc-dodecilmercaptano, que se añadió mezclando junto con la cantidad de agua de la alimentación 3 a la alimentación 1.

15 Tras finalizar la alimentación 2 se obtuvo una mezcla de polimerización altamente viscosa y no homogénea. El ensayo tuvo que interrumpirse.

Ejemplo comparativo 3

20 La realización del ejemplo comparativo 3 se realizó de manera análoga al ejemplo 3, con la diferencia de que en lugar de hidrogenosulfito de sodio se usó tetracloruro de carbono, que se añadió mezclando junto con la cantidad de agua de la alimentación 3 a la alimentación 1.

Tras finalizar la alimentación 2 se obtuvo una mezcla de polimerización altamente viscosa y no homogénea. El ensayo tuvo que interrumpirse.

Prueba técnica de aplicación

25 La prueba se realizó mediante el procedimiento de prueba explicado en más detalle a continuación para fluidificantes para hormigón en base a la norma EN 196 o DIN 18555 parte 2.

Aparatos:

- mezclador tipo 203 (empresa Testing Bluhm y Feuerhard GmbH)
- cronómetro
- balanza de laboratorio (precisión +/- 1 g)
- 30 - mesa de expansión d = 300 mm (empresa Testing Bluhm y Feuerhard GmbH)
- embudo de asentamiento
- embudo de adición con manguito de tubo flexible
- cuchara
- mesa de agitación tipo 2.0233 (empresa Testing Bluhm y Feuerhard GmbH)

35 Materias primas:

Cemento : áridos = 1:3; línea de criba 0/2

En cada caso 1000 g de arena normalizada CEN I; CEN II y CEN III;

1000 g de cemento de Heidelberg CEM I 42,5 R (Werk Wetzlar);

440 g de agua: de esto resulta un cociente de cantidad de agua y cantidad de cemento (W/Z) de 0,44.

40 La dispersión acuosa de polímero como fluidificante: la cantidad de fluidificante se indica como sustancia sólida, con respecto a la proporción de cemento. La cantidad de agua añadida mediante la dispersión acuosa de polímero se considera en el cálculo de la cantidad de agua total para el ajuste del valor de W/Z.

Realización de la prueba

a) Preparación del mortero

45 La cantidad total de la mezcla seca (cemento + arena) se mezcla de manera homogénea a aproximadamente 23 °C durante un minuto con un mezclador de mortero de acuerdo con la norma DIN EN 196. A continuación se dosifica continuamente por medio de un embudo de adición el componente húmedo (= composición polimérica acuosa del

ejemplo 1 así como la cantidad de agua resultante) durante un espacio de tiempo de aproximadamente 15 segundos de manera continua. Tras un minuto de tiempo de agitación posterior se finaliza la preparación de mortero. Para la comparación se preparó un mortero sin composición polimérica acuosa.

b) Ensayo de expansión según la norma DIN 18555 parte 2

- 5 Para la determinación de la medida de expansión se coloca el embudo de asentamiento de manera centrada en el disco de vidrio de la mesa de medida de expansión, se introduce el mortero en tres capas y cada capa se compacta mediante apriete con la cuchara. Durante la introducción se presiona el embudo de asentamiento con una mano sobre la placa de vidrio. El mortero que sobresale se quita y la superficie libre de la mesa de medida de expansión se limpia eventualmente. A continuación se retira el embudo de asentamiento lentamente de manera perpendicular hacia arriba y el mortero se expande en la placa de vidrio con 15 golpes perpendiculares. Ahora se mide el diámetro del mortero expandido en dos direcciones que se encuentran de manera perpendicular una con respecto a otra. El resultado se indica en cm como media aritmética de las dos mediciones. La determinación se realiza 5, 30, 60 y 90 minutos tras la adición del componente húmedo. Antes de cada medición se agita el mortero brevemente con la mano. Los resultados obtenidos están enumerados en la tabla 1.

15 Tabla 1: Resultados de la prueba técnica de aplicación

Dispersión de polímero	Cantidad [% en peso]	Medida de expansión [cm] tras			
		5 min	30 min	60 min	90 min
Comparación	-	20,9	16,8	15,4	14,7
Ejemplo 1	0,4	22,8	21,4	20,1	17,9

A partir de los resultados es claramente evidente que la composición polimérica acuosa de acuerdo con la invención del ejemplo 1 en comparación con el mortero sin aditivo provoca una medida de expansión más alta.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición polimérica acuosa que se preparó mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de una mezcla de monómeros M que está compuesta por
- 5 i) del 0,01 % al 10 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado M1 que contiene al menos un grupo epóxido y/o al menos un grupo hidroxialquilo, y
 ii) del 90 % al 99,99 % en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado M2 que se diferencia de los monómeros M1, en un medio acuoso en presencia de un polímero A, polímero A que está constituido por
- 10 a) del 80 % al 100 % en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado [monómeros A1] y
 b) del 0 % al 20 % en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado distinto de los monómeros A1 [monómeros A2], en forma polimerizada, y en la que
- 15 la proporción de la cantidad total de la mezcla de monómeros M con respecto a la cantidad total del polímero A asciende a de 1:99 a 99:1, habiéndose preparado el polímero A en un medio acuoso mediante polimerización iniciada por radicales de los monómeros A1 y A2 en presencia de un regulador de cadena radicalario que contiene azufre, nitrógeno y/o fósforo, que presenta a 20 °C y 1 atm en agua desionizada una solubilidad ≥ 5 g/100 g de agua, para la modificación de aglutinantes minerales.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que la solubilidad del regulador de cadena radicalario asciende a ≥ 10 g/100 g de agua.
- 20 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el regulador de cadena radicalario se selecciona entre ácido hipofosforoso y sus sales de metal alcalino, hidrogenosulfito de metal alcalino, sulfato de hidroxilamonio y/o 2-mercaptoetanol.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad del regulador de cadena radicalario se selecciona de modo que el peso molecular promediado en peso del polímero A asciende a ≥ 1000 g/mol y ≤ 20000 g/mol.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad del regulador de cadena radicalario se selecciona de modo que el peso molecular promediado en peso del polímero A asciende a ≥ 2000 g/mol y ≤ 15000 g/mol.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que como monómero A1 se usa exclusivamente ácido acrílico.
- 30 7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el al menos un monómero M1 se selecciona entre acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.
8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los monómeros M1 y M2 de la mezcla de monómeros M se seleccionan de modo que el polímero M obtenido mediante polimerización de la mezcla de monómeros M presenta
- 35 una temperatura de transición vítrea de ≥ -20 °C y ≤ 105 °C.