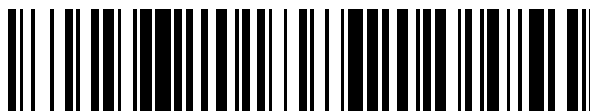


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 392**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11725114 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2582761**

54 Título: **Composiciones acuosas de aglutinante**

30 Prioridad:

17.06.2010 EP 10166422

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

30.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMTHOR, STEPHAN;
RECK, BERND y
HARTIG, JENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 392 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

Composiciones acuosas de aglutinante

La presente invención se refiere a composiciones acuosas de aglutinante a base de dispersiones acuosas de polímero, a procedimientos para su preparación y a sus usos.

5 Las dispersiones acuosas de polímero, que forman películas de polímero con la evaporación del medio de dispersión acuoso, han tenido una gran aceptación. Sirven por ejemplo como sistemas acuosos de aglutinante en pinturas, en lacas, en pastas de estucado de papel, en sistemas de recubrimiento para cuero, en sistemas de recubrimiento para cuerpos moldeados minerales tal como placas de cemento de fibra y tejas de hormigón, en imprimaciones anticorrosivas (imprimaciones) para metales, como aglutinantes en la preparación de velos, como
10 materias primas adhesivas, como aditivos para pastas que fraguan de manera hidráulica tal como yeso u hormigón, como aditivos para materiales de construcción de arcilla o de barro, para la preparación de membranas y similares. Las composiciones de polímero sólidas, en forma de partículas o en forma de polvo, que pueden obtenerse a partir de tales dispersiones acuosas, pueden utilizarse así mismo y sirven además como aditivos para una gran pluralidad de campos de aplicación, tal como, por ejemplo, para la modificación de plásticos, como aditivos de cemento, como
15 componentes para formulaciones de tóner, como aditivos en aplicaciones electrofotográficas y similares. La preparación de dispersiones de polímero acuosas de este tipo tiene lugar normalmente mediante una polimerización en emulsión acuosa, por radicales de monómeros etilénicamente insaturados.

Se ha mostrado que dispersiones de polímero con cadenas de polímero reticuladas tienen propiedades ventajosas para muchas de estas aplicaciones. La reticulación de las cadenas de polímero puede tener lugar tanto durante
20 como después de la polimerización en emulsión. Lo primero se denomina como reticulación interna, y lo último como reticulación externa. Ejemplos de reticulación interna son polimerizaciones por radicales de monómeros monoinsaturados en presencia de monómeros poliinsaturados, que funcionan como agente de reticulación. En el caso de la reticulación externa se reticula por regla general polímeros, que presentan grupos funcionales o reactivos determinados, mediante irradiación o mediante adición de un agente de reticulación, que reacciona con los grupos
25 funcionales/reactivos del polímero con la formación de un enlace coordinado o covalente. El tipo de agente de reticulación depende del tipo del grupo funcional en el polímero. Por ejemplo, pueden utilizarse agentes de reticulación iónicos, tal como, en particular, sales de zinc y de calcio para la reticulación de polímeros, que presentan grupos carboxilo. Los polímeros con grupos aldehído o grupos cetona o con grupos oxirano pueden reticularse por ejemplo con compuestos orgánicos, que presentan dos o varios grupos amino primarios o grupos hidrazida. La
30 adición de agentes de reticulación de este tipo no es posible sin embargo en todos los casos. Los polímeros con grupos hidroxilo o amino pueden reticularse por ejemplo con di- o poliisocianatos. Ha resultado ser desventajoso que las dispersiones de polímero puedan volverse inestables mediante la adición del agente de reticulación de isocianato. Debido a la irreversibilidad de la reacción de reticulación, la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones de este tipo es limitada, y en el caso del uso de aglutinantes de este tipo pueden producirse por lo tanto
35 problemas durante la aplicación.

El documento EP1 419 897 describe materiales de grabación para impresoras de chorro de tinta con una capa que absorbe la tinta, que comprende un polímero soluble en agua o dispersable en agua. El polímero incluye una unidad monomérica de repetición, que puede para ello quelatizar ácido bórico por medio de un grupo funcional que contiene nitrógeno y un grupo hidroxilo mediante formación de un anillo de 5 o 6 miembros. Las dispersiones de polímero
40 descritas tienen sólo propiedades de aplicación sólo muy limitadas y en particular no son adecuadas como aglutinante para pinturas o para la unión de fibras o como materia prima adhesiva.

El documento US 4.544.699 describe una composición de adhesivo que contiene una dispersión acuosa de un copolímero, que se prepara a partir de cloruro de vinilideno y un monómero con un grupo hidroxilo así como un agente de reticulación, en el que, en cuyo caso puede tratarse de ácido bórico o sales del ácido bórico. Las
45 composiciones, debido al alto porcentaje de cloruro de vinilideno y la limitación a la reticulación mediada por grupos hidroxilo, son adecuadas sólo para aplicaciones de adhesivo muy especiales.

El documento EP 1445292 y el documento WO 2009/101100 describen dispersiones de polímero y aglutinantes preparados a partir de las mismas.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar aglutinantes a base de dispersiones acuosas de
50 polímero con propiedades técnicas de aplicación mejoradas.

Sorprendentemente se descubrió que éste y otros objetivos se consiguen mediante composiciones de aglutinante a base de dispersiones acuosas de polímero, cuyos polímeros comprenden pequeñas cantidades, por ejemplo del 0,1 al 10 % en peso, con respecto al polímero, monómeros monoetilénicamente insaturados con funciones hidroxilo vecinales y/o monómeros con grupos funcionales, a partir de los que, mediante hidrólisis, pueden liberarse grupos
55 hidroxilo vecinales, cuando las composiciones de aglutinante comprenden ácido bórico y/o una sal de ácido bórico.

Un primer objeto de la invención es por lo tanto una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 1-12, que contiene

a) un polímero insoluble en agua P en forma de partículas de polímero dispersadas, que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M, en la que los monómeros M comprenden:

- del 90 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, neutro, poco soluble en agua M1; y
- del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que se selecciona entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales, y monómeros monoetilénicamente insaturados, que portan un grupo funcional, que mediante hidrólisis pueden convertirse en dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales; y

b) ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico; seleccionándose el al menos un monómero M1 entre ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, ésteres de alcohol vinílico o alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas, de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀ y mezclas de los mismos.

Los polímeros contenidos en las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención y dispersiones acuosas de polímero son novedosos, cuando los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales,.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también a dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 13-17 de un polímero insoluble en agua (P), que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M, en la que los monómeros M comprenden:

- del 90 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, neutro, poco soluble en agua M1, que se selecciona entre ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, ésteres de alcohol vinílico o alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀ y mezclas de los mismos; y
- del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que se selecciona entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales.

Todas las realizaciones, que se realizan para el polímero (P) y los monómeros M, a partir de los que está construido el polímero (P), se refieren tanto a la composición acuosa de aglutinante, que contiene ácido bórico o sales de ácido bórico, como también a la dispersión acuosa de polímero del polímero (P) y a composiciones sólidas de aglutinante, que contienen el polímero (P) en forma de un polvo así como ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico.

Un objeto adicional de la invención es una composición sólida de aglutinante, que contiene un polímero insoluble en agua (P), tal como se define en este caso y a continuación, en forma de un polvo así como ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico.

Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas para una pluralidad de aplicaciones, en las que se utilizan composiciones de aglutinante a base de dispersiones acuosas de polímero. De este modo, las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas como aglutinantes para la solidificación de telas no tejidas y llevan allí a una alta flexibilidad con, al mismo tiempo una estabilidad en agua mejorada. En el caso del uso como aglutinante en agentes de recubrimiento, llevan a una elevada antiadherencia del recubrimiento, que se mantiene también a temperatura elevada, sin que disminuya considerablemente la flexibilidad del recubrimiento. Mediante el uso de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención como materias primas adhesivas pueden obtenerse además adhesivos con, por regla general propiedades de adhesión y de cohesión adecuadas y apropiadas entre sí de manera ventajosa, que también como formulaciones de un solo componente, presentan una alta estabilidad en almacenamiento. Además, las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención confieren a aglutinantes hidráulicos, tales como cemento y yeso, así como a la composición que fragua de manera hidráulica que se prepara a partir de los mismos, tal como hormigón, mortero y recubrimientos de cemento, propiedades de materiales mejoradas, en particular una resistencia mejorada, tal como resistencia a la tracción y resistencia a la rotura por tracción, y permiten recubrimientos de extensión con alta adherencia y buena resistencia a la abrasión.

Por consiguiente otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de composiciones de aglutinante, tal como se definieron anteriormente, en agentes de recubrimiento, en particular en pinturas, tintas de impresión y recubrimientos textiles.

Otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de composiciones de aglutinante, tal como se definió anteriormente, en adhesivos.

Otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de composiciones de aglutinante, tal como se definió anteriormente, en sellantes.

5 Otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de composiciones de aglutinante, tal como se definió anteriormente, para la aplicación en aglutinantes que fraguan de manera hidráulica, tal como yeso o cemento, en particular para la aplicación en cemento, es decir como aditivo modificador en aglutinantes inorgánicos, que fraguan de manera hidráulica, en particular en cemento y los materiales de construcción de unión preparados a partir del mismo, tal como hormigón, mortero y recubrimientos de cemento.

Otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de composiciones de aglutinante, tal como se definió anteriormente, para la preparación de velos de fibras solidificados con polímero o telas no tejidas.

10 Otros objetivos de la invención se refieren a los usos de ácido bórico y/o al menos de una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un recubrimiento unido a polímero, que contiene como aglutinante un polímero insoluble en agua (P) así como al uso de ácido bórico y/o al menos de una sal del ácido bórico para la modificación de las propiedades de un adhesivos, que contiene un polímero insoluble en agua (P).

15 Dichos polímeros insolubles en agua (P) se encuentran en las composiciones de aglutinante así como en los agentes de recubrimiento usados para la preparación de los recubrimientos o en los adhesivos, en forma de partículas de polímero dispersadas. Los polímeros insolubles en agua (P) pueden obtenerse normalmente mediante polimerización en emulsión acuosa, por radicales de monómeros etilénicamente insaturados M, comprendiendo los monómeros M los monómeros mencionados anteriormente y a continuación en las cantidades allí indicadas.

20 Otro objetivo de la invención se refiere a procedimientos para la preparación de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

A) preparación de una dispersión acuosa de un polímero insoluble en agua (P) mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M; y

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

25 Otros objetos de la invención son los agentes de recubrimiento descritos a continuación, en particular pinturas, tintas de impresión y agentes de recubrimiento para materiales textiles así como adhesivos, sellantes, composiciones de aglutinante inorgánicas, que fraguan de manera hidráulica, y telas no tejidas, que contienen una composición de aglutinante de acuerdo con la invención.

30 En el contexto de la presente invención el término "alquilo" comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados, en especial con 1 a 30 átomos de carbono, es decir "alquilo C₁-C₃₀".

35 Grupos alquilo de cadena corta adecuados son por ejemplo grupos alquilo C₁-C₇, preferentemente grupos alquilo C₁-C₆ y de manera especialmente preferente grupos alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificados. Entre ellos figuran en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo etc.

40 Grupos alquilo de cadena larga adecuados son por ejemplo grupos alquilo C₈-C₃₀, preferentemente grupos alquilo C₈-C₂₀ de cadena lineal o ramificados. Preferentemente se trata a este respecto de, principalmente restos alquilo lineales, tal como se encuentran también en ácidos grasos naturales o sintéticos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes. Entre ellos figuran por ejemplo n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo y n-nonadecilo. El término alquilo comprende restos alquilo no sustituidos y sustituidos.

45 Las realizaciones anteriores con respecto a alquilo son válidas conforme al sentido también para los grupos alquilo en alcohol, alquilamina y ácidos alcanocarboxílicos.

El término "alquilenos" representa en el contexto de la presente invención grupos alcanodilo de cadena lineal o ramificados con 1 a 7 átomos de carbono, tal como por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,2-propileno, etc.

50 La composición de aglutinante de acuerdo con la invención contiene un polímero insoluble en agua (P). En el caso de una composición acuosa, ésta se encuentra en forma de partículas de polímero, que están dispersadas en una fase acuosa, es decir en forma de una dispersión acuosa de polímero. En el caso de una composición sólida, el polímero (P) se encuentra en forma de un polvo, conteniendo las partículas de polvo el polímero (P).

Los polímeros (P) pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados M. Los monómeros M que constituyen el polímero P comprenden al menos un monómero M1

monoetilénicamente insaturado, neutro, poco soluble en agua y al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que se selecciona entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos, grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales y monómeros monoetilénicamente insaturados, que portan un grupo funcional, que mediante hidrólisis pueden convertirse en dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales.

- 5 Por ácido bórico se entiende en el contexto de esta invención los monómeros ácido bórico (ácido orto-bórico $B(OH)_3$) así como sus productos de condensación oligoméricos (ácidos meta-bóricos), en particular ácido dibórico, ácido tribórico, ácido ciclotriborótico, ácido tetrabórico, ácido pentabórico, ácido hexabórico, ácido octabórico, ácido decabórico, ácido dodecabórico y oligómeros superiores con por regla general hasta 20 átomos de boro. Por sales de ácido bórico, se mencionan a continuación también boratos, en este caso se entienden de manera correspondiente las sales del ácido bórico monomérico (orto-boratos) así como las sales de ácidos bóricos oligoméricos (meta-boratos), en particular sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio, de alquilamonio y de hidroxialquilamonio, que pueden contener opcionalmente otros aniones, tal como, por ejemplo halogenuros, por ejemplo los diboratos, triboratos, ciclotriboratos, tetraboratos, pentaboratos, hexaboratos, octaboratos, decaboratos, dodecaboratos, que pueden encontrarse en forma libre de agua o en forma de hidrato.
- 10 Por una sal de alquilamonio se entiende en este caso una sal de mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, cuyos restos alquilo tienen independientemente entre sí de 1 a 10 y preferentemente de 1 a 4 átomos de C. Por una sal de hidroxialquilamonio se entiende en este caso una sal de mono-, di-, tri- o tetraalquilamonio, cuyos restos alquilo tiene de 1 a 10 y preferentemente de 1 a 4 átomos de C, portando uno o varios restos alquilo al menos un grupo hidroxilo.

- 20 Por monómeros M1 con poca solubilidad en agua se entiende por regla general aquellos monómeros, cuya solubilidad en agua desionizada a 25 °C y 0,1 MPa (1 bar) no supera 60 g/l y en particular 30 g/l y normalmente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 30 g/l (25 °C, 0,1 MPa (1 bar)).

Los monómeros M1 son neutros, es decir en acuosa ni se protonan ni actúan como ácido.

- 25 Los monómeros M1 son monoetilénicamente insaturados, es decir presentan exactamente un doble enlace C=C etilénicamente insaturado. Los monómeros M1 se seleccionan preferentemente entre ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , ésteres de alcohol vinílico o alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , compuestos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas, de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C_1-C_{30} o di-alquilaminas C_1-C_{30} , en particular con alquilaminas C_1-C_{10} o di-alquilaminas C_1-C_{10} , y mezclas de los mismos.

- 30 La expresión "ácido monocarboxílico C_3-C_8 monoetilénicamente insaturado" representa un ácido carboxílico monovalente con 3 a 8 átomos de C, que presentan un doble enlace C=C etilénicamente insaturado, por ejemplo representa ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético o ácido crotónico.

- 35 La expresión "ácido dicarboxílico C_4-C_8 monoetilénicamente insaturado" representa un ácido carboxílico divalente con 4 a 8 átomos de C, que presenta un doble enlace C=C etilénicamente insaturado, por ejemplo representa ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido citracónico.

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

- 40 Ésteres y diésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , son sobre todo los ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular los ésteres del ácido acrílico y los ésteres del ácido metacrílico con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , tal como (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, etacrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato estearilo y (met)acrilato de laurilo, pero también los diésteres de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 insaturados, en particular los diésteres del ácido maleico con alcoholes C_1-C_{30} tal como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de di-(n-propilo), maleato de diisopropilo, maleato de di-(n-butilo), maleato de di-(n-hexilo), maleato de di-(1,1,3,3-tetrametilbutilo), maleato de di-(n-nonilo), maleato de ditridecilo, maleato de dimiristilo, maleato de dipentadecilo, maleato de dipalmitilo, maleato de diaraquinilo y mezclas de los mismos. El término "(met)acrilato" comprende a este respecto tanto los ésteres correspondientes del ácido acrílico como también los ésteres correspondientes del ácido metacrílico.

Ésteres adecuados de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} son por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, éster vinílico

de ácido versático, formiato de alilo, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo, laurato de alilo y mezclas de los mismos.

Compuestos aromáticos de vinilo adecuados son estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno, en particular estireno.

- 5 Amidas adecuadas y diamidas de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C_1-C_{30} o di-alquilaminas C_1-C_{30} , en particular con alquilaminas C_1-C_{10} o di-alquilaminas C_1-C_{10} , son sobre todo las amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alquilaminas C_1-C_{30} o di-alquilaminas C_1-C_{30} , en particular con alquilaminas C_1-C_{10} o di-alquilaminas C_1-C_{10} , tal como por ejemplo N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(terc-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, N-etilhexil(met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil(met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitil(met)acrilamida, N-heptadecil(met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-araquinil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignoceril(met)acrilamida, N-cerotil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-palmitoleinil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, pero también las diamidas e imidas del ácido maleico con alquilaminas C_1-C_{30} o di-alquilaminas C_1-C_{30} , en particular con alquilaminas C_1-C_{10} o di-alquilaminas C_1-C_{10} , tal como por ejemplo diamida del ácido N,N'-diethylmaleico, diamida del ácido N,N'-dipropilmaleico, diamida del ácido N,N'-di-(terc-butil)-maleico, diamida del ácido N,N'-di-(n-octil)-maleico, diamida del ácido N,N'-di-(n-nonil)-maleico, diamida del ácido N,N'-ditridecilmaleico, diamida del ácido N,N'-dimiristilmaleico, diamida del ácido N,N,N',N'-tetrametilmaleico, diamida del ácido N,N,N',N'-tetraetilmaleico y mezclas de los mismos. El término "(met)acrilamida" comprende a este respecto tanto la amida correspondiente del ácido acrílico como también la amida correspondiente del ácido metacrílico.

- 25 Halogenuros de vinilo y halogenuros de vinilideno adecuados son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

- 30 Preferentemente, el al menos un monómero M1 se selecciona entre los ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular los ésteres del ácido acrílico (acrilatos) y los ésteres del ácido metacrílico (metacrilatos), con alcoholes C_1-C_{10} y compuestos aromáticos de vinilo, en particular entre acrilatos de alquilo C_1-C_{10} y metacrilatos de alquilo C_1-C_{10} y compuestos aromáticos de vinilo, que pueden estar parcialmente sustituidos con nitrilos de ácido alquenilcarboxílico C_2-C_{10} tal como acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y en especial entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, estireno que puede estar parcialmente sustituido con acrilonitrilo.

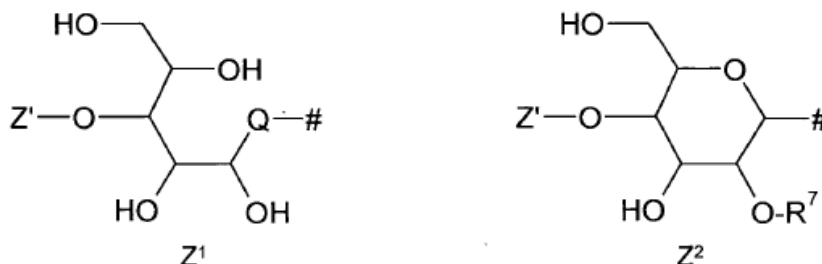
- 35 De manera correspondiente a una forma de realización preferida de la invención el polímero (P) comprende en forma incorporada por polimerización al menos un monómero M1 y en particular al menos dos monómeros M1, que se seleccionan entre ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, en particular los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico, con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , y compuestos aromáticos de vinilo. De manera correspondiente a una forma de realización especialmente preferida el polímero (P) contiene en forma incorporada por polimerización al menos un monómero M1.1 y al menos un monómero M1.2, seleccionándose el al menos un monómero M1.1 entre acrilatos de alquilo C_1-C_{10} y preferentemente entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y seleccionándose el al menos un monómero M1.2 entre metacrilatos de alquilo C_1-C_{10} y compuestos aromáticos de vinilo y preferentemente entre metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato terc-butilo y estireno.

- 45 De acuerdo con la invención, el porcentaje de los monómeros M1, con respecto a la cantidad total de los monómeros M, se encuentra en el intervalo del 90 al 99,9 % en peso, en particular en el intervalo del 92 al 99,8 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 93 al 99,5 % en peso.

- 50 Además, para una serie de aplicaciones se prefieren aquellos polímeros (P), en los que la relación en peso de monómeros incorporados por polimerización M1.1 y M1.2, es decir la relación en peso M1.1 : M1.2 se encuentra en el intervalo de 25 : 1 a 1 : 20, preferentemente en el intervalo de 15 : 1 a 1 : 10 y en especial en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 3. En particular se prefieren para ello polímeros (P), que contienen del 50 al 100 % en peso y preferentemente del 80 al 100 % en peso de monómeros M1.1 así como del 0 al 50 % en peso y preferentemente del 0 al 20 % en peso de monómeros M1.2 en forma incorporada por polimerización.

- 55 Los monómeros M2 se seleccionan preferentemente entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales. A esto pertenecen en principio todos los monómeros monoetilénicamente insaturados, que además de un doble enlace $C=C$, que se encuentra preferentemente como un grupo acrílico ($-C(O)-CH=CH_2$), grupo metacrilo, ($C(O)-C(CH_3)=CH_2$), grupo maleinilo ($-C(O)-CH=CH-CO_2H$), grupo alilo ($-CH_2C(CH_3)=CH_2$), grupo metalilo ($-CH_2C(CH_3)=CH_2$) o grupo vinilo ($-CH=CH_2$) unido a través de un heteroátomo tal como oxígeno o nitrógeno, presentan al menos un elemento estructural de

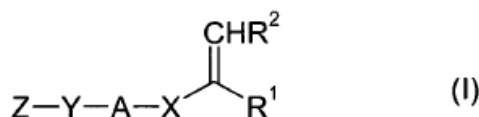
fórmula -CH(OH)-CH(OH)-. Entre ellos se prefieren aquellos monómeros en los que el elemento estructural es constituyente de los restos de siguientes fórmulas Z¹ o Z²:



en las que

- 5 Q representa C(O) o CH₂
 Z¹ representa hidrógeno o un resto monosacárido u oligosacárido, en particular representa hidrógeno o un resto monosacárido, por ejemplo un resto glicosilo, y en especial representa hidrógeno y
 R⁷ significa hidrógeno o metilo.

En una forma de realización preferida los monómeros M2 se selecciona entre monómeros de fórmula general I:



10

en la que

- R¹ representa hidrógeno o metilo;
 R² representa hidrógeno o COOH;
 15 X representa O, NR³, CH₂O, CH₂NR³, C(=O)O o C(O)NR⁴, en los que el átomo de carbono en los 4 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹, en los que R³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o un grupo Z-Y-A y R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄;
 A representa alquileno C₂-C₂₀ o un grupo -R⁵-O-[-R⁵-O-]_x-alquileno C₂-C₂₀, en el que R⁵ representa CH₂CH₂ o C₃H₆ y x representa un número entero de 0 a 20;
 Y representa un enlace químico, O o NR⁶, en el que R⁶ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄; o
 20 A-Y significa un enlace químico o CH₂; y
 Z representa un resto de fórmulas Z¹ o Z² tal como se definió anteriormente.

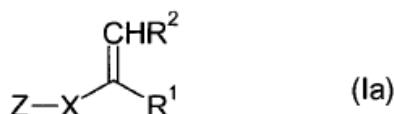
En la fórmula I preferentemente X, A e Y tienen solos o en particular juntos uno de los siguientes significados:

- X O, NH, N-CH₃, CH₂O, CH₂NH, CH₂NCH₃, C(=O)O, C(O)NH, C(O)NCH₃ o C(O)N-(CH₂)_n-NH-Z, en el que Z
 25 presenta uno de los significados mencionados anteriormente y n representa 2, 3 o 4 y en los que el átomo de carbono en los 7 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹;
 A alquileno C₂-C₆, en particular (CH₂)_m, en el que m representa 2, 3 o 4;
 Y un enlace químico, O o NR⁶, en el que R⁶ significa hidrógeno o metilo; o
 A-Y significa un enlace químico o CH₂.

30 Los compuestos monoetilénicamente insaturados preferidos como monómero M2 de fórmula I se conocen o pueden prepararse de manera análoga a los métodos descritos por Park et al., en J. Biomed Mater. Res. A, 2004, 71, 497-507 o J. Biotechnol. 2004, 107, 151-160, o de acuerdo con los métodos descritos en los documentos US 2.084.626, DE 1 048 574, PCT/EP 2010/054208, PCT/EP 2010/054211 y WO 90/10023.

Ejemplos de monómeros especialmente preferidos M2 son N-alilgluconamida, N-alilaminoglucosa, 2-(N-gluconilamino)etilvinil éter, 3-(N-gluconilamino)propilvinil éter, amida del ácido N-[2-(gluconilamino)etil]maleico, amida del ácido N-[3-(gluconilamino)propil]maleico, amida del ácido N-[2-(gluconilamino)etil-N'-metil]maleico, amida del ácido N-[3-(gluconilamino)propil-N'-metil]maleico, amida del ácido N,N-bis-[2-(gluconilamino)etil]maleico, amida del ácido N,N-bis-[3-(gluconilamino)propil]-maleico, N-[2-(acrilamido)etil]gluconamida, N-[2-(metacrilamido)etil]gluconamida, N-[3-(acrilamido)propil]gluconamida, N-[3-(metacrilamido)propil]gluconamida, N-metilglucaminoacrilamida, N-metilglucaminometacrilamida, N-metilaminoglucosaacrilamida, N-metilaminoglucosametacrilamida, N-maltoil-N-metilacrilamida, N-maltoil-N-metilmetacrilamida, N-alil-lactobionamida, N-alilmaltobionamida, N-alilaminomaltosa, N-alilaminooligomaltosa, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y 1-metacrilamido-2-D-gluconilaminoetano.

En una forma de realización especialmente preferida, los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros de fórmula general la:

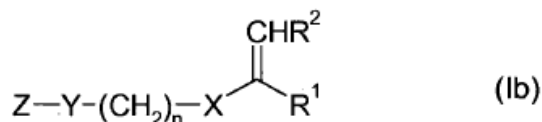


5 en la que R¹, R², X y Z presentan los significados mencionados anteriormente y en la que R¹ en particular representa hidrógeno, y en la que X presenta preferentemente uno de los siguientes significados:

X O, NH, N-CH₃, CH₂O, CH₂NH, CH₂NCH₃, C(=O)O, C(O)NH o C(O)NCH₃ en los que el átomo de carbono en los 6 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹.

10 Monómeros de fórmula la son por ejemplo N-alilgluconamida, N-alilaminoglucosa, N-metilglucaminoacrilamida, N-metilglucaminometacrilamida, N-metilaminoglucosaacrilamida, N-metilaminoglucosametacrilamida, N-maltoil-N-metilacrilamida, N-maltoil-N-metilmetacrilamida, N-alil-lactobionamida, N-alilmaltobionamida, N-alilaminomaltosa, N-alilaminooligomaltosa.

En una forma de realización así mismo preferida, los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros de fórmula general Ib:

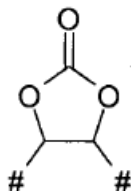


15 en la que n representa 2, 3 o 4 y en la que R¹, R², X, Y y Z presentan los significados mencionados anteriormente, en la que R¹ en particular representa hidrógeno, y en la que X e Y solos o en particular juntos presentan uno de los siguientes significados:

20 X O, NH, N-CH₃, CH₂O, CH₂NH, CH₂NCH₃, C(=O)O, C(O)NH, C(O)NCH₃ o C(O)N-(CH₂)_n-NH-Z, en el que Z presenta uno de los significados mencionados anteriormente y n representa 2, 3 o 4 y en los que el átomo de carbono en los 7 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹;
Y un enlace químico, O o NR⁶, en el que R⁶ significa hidrógeno o metilo.

25 Ejemplos de monómeros especialmente preferidos de fórmula Ib son 2-(N-gluconilamino)etilvinil éter, 3-(N-gluconilamino) propilvinil éter, amida del ácido N-[2-(gluconilamino)etil]maleico, amida del ácido N-[3-(gluconilamino)propil]maleico, amida del ácido N-[2-(gluconilamino)etil-N'-metil]maleico, amida del ácido N-[3-(gluconilamino)propil-N'-metil]maleico, amida del ácido N,N-bis-[2-(gluconilamino)etil]maleico, amida del ácido N,N-bis-[3-(gluconilamino)propil]maleico, N-[2-(acrilamido)etil]-gluconamida, N-[2-(metacrilamido)etil]gluconamida, N-[3-(acrilamido)propil]-gluconamida, N-[3-(metacrilamido)propil]gluconamida y 1-metacrilamido-2-D-gluconilaminoetano.

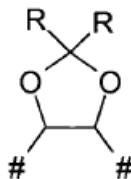
30 Entre los monómeros M2 figuran en principio además todos los monómeros monoetilénicamente insaturados, que además de un doble enlace C=C, que se encuentra preferentemente como un grupo acrílico (-C(O)-CH=CH₂), grupo metacrílico, (C(O)-C(CH₃)=CH₂), grupo maleínico (-C(O)-CH=CH-CO₂H), grupo alilo (-CH₂C(CH₃)=CH₂), grupo metalilo (-CH₂C(CH₃)=CH₂) o grupo vinilo (-CH=CH₂) unido a través de un heteroátomo tal como oxígeno o nitrógeno, presentan al menos un grupo funcional, que con la hidrólisis se convierte en elemento estructural de fórmula -CH(OH)-CH(OH)-. Ejemplos de grupos funcionales de este tipo son grupos etilencarbonato:



35 grupos oxirano:



y
grupos 1,3-dioxolano



(R representan independientemente entre sí por ejemplo hidrógeno o metilo).

5 Ejemplos de monómeros M2 de este tipo son acrilato de glicidilo (éster oxiranilmetílico ácido acrílico), metacrilato de glicidilo (éster oxiranilmetílico del ácido metacrílico), éster [1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido acrílico, éster [1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido metacrílico, éster 2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido acrílico, éster 2,2-dimetil-[1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido metacrílico, éster 2-oxo-[1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido acrílico, éster 2-oxo-[1,3]-dioxolan-4-ilmetílico del ácido metacrílico.

10 Polímeros insolubles en agua P preferidos son aquellos en los que el porcentaje de monómeros M2 se encuentra en el intervalo del 0,2 al 7 % en peso y en particular en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros M utilizados para la polimerización.

Los monómeros M pueden comprender además de los monómeros M1 y M2 uno o varios monómeros M3, que se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo carboxilato o amida de ácido carboxílico.

15 El porcentaje de monómeros M3, con respecto a la cantidad total de los monómeros M, no superará por regla general el 9 % en peso y en particular el 3 % en peso y se encuentra normalmente en el intervalo del 0,05 al 9 % en peso, en particular en el intervalo del 0,1 al 3 % en peso y en especial en el intervalo del 0,2 al 2 % en peso. Siempre que los polímeros P contengan incorporados por polimerización uno o varios monómeros M3 la cantidad total de los monómeros M2 y M3 no superará por regla general el 10 % en peso, en particular el 8 % en peso y en especial el 7 % en peso y se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,15 al 10 % en peso, en particular en el intervalo del 0,3 al 8 % en peso y en especial en el intervalo del 0,6 al 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros M. Por consiguiente, entonces la cantidad total de los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 90 al 99,85 % en peso, en particular en el intervalo del 92 al 99,7 % en peso y en especial en el intervalo del 93 al 99,3 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros M.

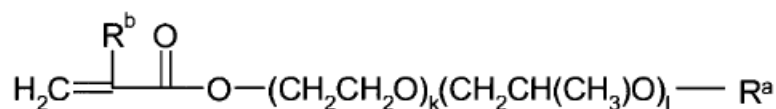
Los monómeros M3 se seleccionan preferentemente entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados tal como ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados tal como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico y las amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados tal como acrilamida y metacrilamida.

30 Los monómeros M pueden comprender además de los monómeros M1, M2 y M3 uno o varios monómeros M4, que se seleccionan entre los ésteres hidroxi-alquílicos C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ o ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con polioxi-C₂-C₄-alquilen éteres y monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo urea.

35 Como ésteres hidroxi-C₂-C₄-alquílicos adecuados como M4 de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados pueden mencionarse por ejemplo los ésteres hidroxi-C₂-C₄-alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico tal como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, y mezclas de los mismos.

40 Monómeros M4 adecuados con al menos un grupo urea son por ejemplo N-vinilurea, N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)-imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

45 Monómeros M4 adecuados del grupo de los monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ o dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con polioxi-C₂-C₄-alquilen éteres son por ejemplo los monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular del ácido acrílico y del ácido metacrílico, con poli-C₂-C₄-alquilen éteres de fórmula general (A)



(A)

en la que

el orden de las unidades de óxido de alquileo es aleatorio,

5 k y l representan independientemente entre sí un número entero en el intervalo de 0 a 100, en particular en el intervalo de 0 a 50, ascendiendo la suma de k y l al menos a 3, en particular a 4, por ejemplo de 3 a 200 y en particular de 4 a 100,

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

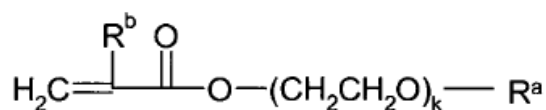
R^b representa hidrógeno o alquilo C₁-C₈, en particular hidrógeno o metilo.

10 Preferentemente k representa un número entero de 3 a 50, en particular de 4 a 30. Preferentemente l representa un número entero de 0 a 30, en particular de 0 a 20. De manera especialmente preferente l = 0. Preferentemente la suma de k y l se encuentra en el intervalo de 3 a 50 y en particular en el intervalo de 4 a 40.

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

15 Preferentemente R^b representa hidrógeno o metilo.

Preferentemente el al menos un monómero M4 se selecciona entre ésteres hidroxi-alquílicos C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, 2-ureidometacrilato y poli-C₂-C₄-alquilen éteres de fórmula general (A')



(A')

20 en la que
k representa un número entero de 4 a 40, R^a representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y R^b significa hidrógeno o metilo.

Polímeros (P) preferidos pueden obtenerse mediante una polimerización de los monómeros M, en la que el porcentaje de los monómeros M4 se encuentra en el intervalo del 0 al 9 % en peso, en particular en el intervalo del 0 al 5 % en peso.

25 Siempre que los polímeros (P) contengan incorporados por polimerización uno o varios monómeros M3 o M4, la cantidad total de los monómeros M2, M3 y/o M4 no superará por regla general el 10 % en peso, en particular el 8 % en peso y en especial el 7 % en peso y se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,15 al 10 % en peso, en particular en el intervalo del 0,3 al 8 % en peso y en especial en el intervalo del 0,6 al 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros M. Por consiguiente, entonces la cantidad total de los monómeros M1 se encuentra
30 en el intervalo del 90 al 99,85 % en peso, en particular en el intervalo del 92 al 99,7 % en peso y en especial en el intervalo del 93 al 99,3 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros M.

El polímero (P) puede contener incorporados por polimerización, además de los monómeros monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente, también pequeñas cantidades de monómeros etilénicamente poliinsaturados (monómeros M5), que en la preparación del polímero (P) llevan a una reticulación interna. El
35 porcentaje de tales monómeros no superará sin embargo por regla general el 1 % en peso, en particular el 0,5 % en peso y en especial el 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros M que constituyen el polímero. Ejemplos de monómeros etilénicamente poliinsaturados son di- y triésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular los bisacrilatos de di- y trioles y los trisacrilatos de tri- y tetraoles, por ejemplo los bisacrilatos y los bismetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, así como N,N-dialilaminas con hidrógeno o un grupo alquilo como sustituyentes adicionales en el nitrógeno, en particular N,N-dialilamina y N,N-dialil-N-metilamina. Preferentemente el polímero (P) no comprende sin embargo ningún monómero polietilénicamente insaturado.
40

Otros monómeros adecuados M son por ejemplo ácidos fosfónicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácidos estirenosulfónicos y sus derivados, tal como, por ejemplo ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico, así como las sales, en particular las sales de metal alcalinotérreo o de metal alcalino de los ácidos mencionados anteriormente, tal como, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio, así como monoésteres y diésteres de acrilatos o metacrilatos de hidroxi-C₂-C₄-alquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxibutilo, con ácido fosfórico y las sales de estos monoésteres y diésteres de ácido fosfórico, en particular las sales de metal alcalino y alcalinotérreo.

El porcentaje de monómeros M, en los que se trata de ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido fosfórico o sus sales, se encuentra, con respecto a la cantidad total de los monómeros M que constituyen el polímero (P), en el intervalo del 0 al 2 % en peso y es preferentemente $\leq 0,1$ % en peso.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el polímero (P), con respecto a la cantidad total de los monómeros M que constituyen el polímero (P), está construido en al menos el 98 % en peso, en particular en al menos el 99,5 % en peso y en especial en al menos el 99,9 % en peso o el 100 % en peso por monómeros monoetilénicamente insaturados M, comprendiendo los monómeros M en este caso preferentemente los siguientes monómeros:

- del 90 al 99,9 % en peso, o del 90 al 99,85 % en peso, preferentemente del 92 al 99,8 % en peso o del 92 al 99,7 % en peso y en particular del 93 al 99,5 % en peso, o del 93 al 99,3 % en peso de monómeros M1, que se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados neutros poco solubles en agua y en particular entre ésteres de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C₁-C₃₀ y compuestos aromáticos de vinilo;
- del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 7 % en peso, en particular del 0,5 al 5 % en peso de monómeros M2, que se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales. Así como opcionalmente:
- del 0 al 9 % en peso, por ejemplo del 0,05 al 9 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso y en especial del 0,2 al 2 % en peso de monómeros M3, que se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo carboxilato o amida de ácido carboxílico; y / o:
- del 0 al 9 % en peso, en particular del 0 al 5 % en peso y en especial del 0 al 3 % en peso de monómeros M4, que se seleccionan entre ésteres hidroxi C₂-C₄-alquílicos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados con polioxi-C₂-C₄-alquilen éteres y monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo urea.

Los polímeros (P) presentan preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de aproximadamente 10.000 a 20.000.000 y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50.000 a 10.000.000. La determinación del peso molecular puede tener lugar a este respecto mediante cromatografía de permeación en gel con un patrón, tal como poli(metacrilato de metilo).

La temperatura de transición vítrea T_g del polímero (P) depende del uso deseado y se encuentra por regla general en el intervalo de -60 °C a 60 °C, preferentemente en el intervalo de -50 °C a 50 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de -40 °C a 50 °C. Por la temperatura de transición vítrea se entiende la denominada temperatura de punto medio de acuerdo con la norma ASTM 3418/82, tal como puede determinarse por medio de calorimetría diferencial (DSC). La temperatura de transición vítrea de un polímero puede determinarse también mediante análisis dinámico-mecánico (DMTA) de acuerdo con el método indicado en relación con los ejemplos. La temperatura de transición vítrea puede ajustarse mediante la elección adecuada de los monómeros M1.

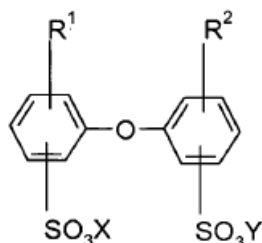
Además del polímero (P), las composiciones acuosas de aglutinante o las dispersiones acuosas de polímero, y por consiguiente también los polvos que pueden obtenerse a partir de los mismos, contienen normalmente también al menos una sustancia tensioactiva para la estabilización de las partículas de polímero del polímero (P). Entre ellos figuran emulsionantes iónicos y no iónicos así como coloides protectores iónicos y no iónicos o estabilizadores. Por emulsionantes se entiende, a diferencia de los coloides protectores, sustancias tensioactivas cuyo peso molecular (promedio en número) se encuentra habitualmente por debajo de 2000 g/mol y en especial por debajo de 1500 g/mol. En el caso de los coloides protectores se trata a su vez habitualmente de polímeros solubles en agua con un peso molecular promedio en número por encima de 2000 g/mol, por ejemplo en el intervalo de 2000 a 100000 g/mol y en particular en el intervalo de 5000 a 50000 g/mol. Naturalmente pueden utilizarse coloides protectores y emulsionantes en mezcla.

La cantidad de sustancia tensioactiva se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso con respecto al 100 % en peso de polímero, o hasta el 100 % en peso de los monómeros M que constituyen el polímero.

Preferentemente, las composiciones acuosas de aglutinante de acuerdo con la invención y dispersiones de polímero contienen como sustancias tensioactivas exclusivamente emulsionantes. En particular ha dado buen resultado cuando la dispersión de polímero contiene una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico como sustancias tensioactivas. Los emulsionantes son por regla general no polimerizables, es decir no presentan ningún grupo etilénicamente insaturado, que puede polimerizarse en una polimerización por radicales. En cambio, una parte o la cantidad total de las emulsionantes puede ser polimerizable. Las emulsionantes polimerizables de este tipo contienen grupos etilénicamente insaturados y son emulsionantes o bien no iónicos o bien aniónicos. Los emulsionantes no iónicos polimerizables se seleccionan preferentemente entre alcoxilatos C₂-C₃ de alquenoles, en particular de prop-2-en-1-ol, y monoésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con poli-C₂-C₃-alquilen éteres, ascendiendo el grado de alcoxilación en cada caso por regla general a de 3 a 100. Emulsionantes aniónicos polimerizables se seleccionan preferentemente entre los hemiésteres de ácido sulfúrico y ácido fosfórico correspondientes de los emulsionantes polimerizables no iónicos mencionados anteriormente.

Entre los emulsionantes aniónicos no polimerizables figuran habitualmente ácidos carboxílicos alifáticos con por regla general al menos 10 átomos de C así como sus sales, en particular sus sales de amonio y de metal alcalino, ácidos sulfónicos alifáticos, aralifáticos y aromáticos con por regla general al menos 6 átomos de C así como sus sales, en particular sus sales de amonio y de metal alcalino, hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados y alquilfenoles así como sus sales, en particular sus sales de amonio y de metal alcalino así como fosfatos de alquilo, aralquilo y arilo inclusive hemiésteres de ácido fosfórico de alcanoles y alquilfenoles.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son: sales de metal alcalino y de amonio de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₈), sales de metal alcalino y de amonio de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C₈ a C₁₈), sales de metal alcalino y de amonio de hemiésteres de ácido sulfúrico de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₆), sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₈ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₄ a C₁₈). Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son también los compuestos indicados a continuación de fórmula general



en la que R¹ y R² significan hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son al mismo tiempo hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. Preferentemente R¹ y R² significan hidrógeno o restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo R¹ y R² ambos al mismo tiempo hidrógeno. X e Y son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente compuestos, en los que X e Y es sodio, R¹ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es hidrógeno o tiene uno de los significados distinto de hidrógeno, indicados para R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax[®] 2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company).

Emulsionantes no iónicos adecuados son normalmente alcanoles etoxilados con 8 a 36 átomos de C en el resto alquilo, mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados con normalmente 4 a 12 átomos de C en los restos alquilo, presentando los alcanoles etoxilados y los alquilfenoles normalmente un grado de etoxilación en el intervalo de 3 a 50.

Otros emulsionantes adecuados se encuentran por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

En las composiciones acuosas de aglutinante de acuerdo con la invención y en las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención, el polímero (P) se encuentra como fase heterogénea en forma de partículas finamente divididas, que están dispersas o suspendidas en una fase acuosa, homogénea. La fase acuosa, homogénea, puede contener además de agua así como los agentes auxiliares utilizados en la preparación normalmente tal como sustancias tensioactivas, ácidos, bases y productos de descomposición de la reacción de polimerización, también pequeñas cantidades de disolventes orgánicos miscibles con agua. El porcentaje de los componentes mencionados en último lugar no superará normalmente el 1 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

En el caso de la dispersión de polímero acuosa del polímero (P) puede tratarse del producto directo de una polimerización en emulsión acuosa, por radicales, de los monómeros M o de una dispersión secundaria, es decir el

polímero (P) se suspende o dispersa en agua a continuación de su preparación. A este respecto la polimerización en emulsión acuosa, por radicales puede llevarse a cabo también como la denominada polimerización en miniemulsión, es decir los monómeros que van a polimerizarse se utilizan en forma de una miniemulsión acuosa, en la que las gotas de monómero presentan un diámetro muy pequeño (diámetro de gota promedio en volumen de la emulsión de monómero $< 1 \mu\text{m}$, en particular $< 0,6 \mu\text{m}$). Por una dispersión secundaria se entiende una dispersión acuosa de polímero, cuyo polímero se prepara en primer lugar en una polimerización en disolución o de otra manera y a continuación se dispersa o se emulsiona en un medio acuoso, opcionalmente con la eliminación de disolvente orgánico de la polimerización en disolución. Con respecto a las aplicaciones se prefieren dispersiones de polímero, que se prepararon por medio de polimerización en emulsión acuosa, por radicales. Se prefieren a este respecto dispersiones de polímero, en las que las partículas de polímero dispersadas presentan un diámetro de partícula medio, determinado mediante dispersión de luz, en el intervalo de $0,03$ a $1,5 \mu\text{m}$ y en particular en el intervalo de $0,05$ a $1 \mu\text{m}$. Por el diámetro de partícula medio se entiende el valor medio determinado mediante dispersión de luz cuasielástica (QELS) en dispersiones de polímero diluidas (del $0,001$ al 1% en peso, 22°C) de análisis acumulativo (*mean of fits*).

Para las dispersiones de polímero usadas de acuerdo con la invención ha resultado ser ventajoso cuando se emplea el procedimiento descrito a continuación de una polimerización en emulsión acuosa, por radicales de los monómeros M que constituyen el polímero (P). En este procedimiento se lleva a cabo una polimerización en emulsión acuosa, por radicales, de los monómeros etilénicamente insaturados M de manera en sí conocida, y preferentemente de acuerdo con un procedimiento de alimentación de monómero, usándose preferentemente un polímero semilla en forma de partícula, que se dispone previamente en particular en el reactor de polimerización. En este contexto "disponer previamente" significa que el polímero semilla o bien se añade antes del comienzo de la polimerización o bien se forma antes de la verdadera polimerización en emulsión en el reactor de polimerización mediante polimerización en emulsión *in situ*.

Por un procedimiento de alimentación de monómero se entiende en este caso y en lo sucesivo, que se añade al menos el 90% y en particular al menos el 95% de los monómeros que van a polimerizarse en condiciones de polimerización en un reactor de polimerización. Preferentemente en el reactor de polimerización se encuentra ya un primer polímero semilla en forma de partícula, normalmente en forma de una dispersión acuosa del polímero semilla.

Por la expresión "polímero semilla" entiende el experto un polímero finamente dividido en forma de una dispersión acuosa de polímero. El tamaño de partícula promedio en peso de los polímeros semilla utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención (promedio en peso, valor d_{50}) se encuentra normalmente por debajo de 200 nm , frecuentemente en el intervalo de 10 a 150 nm y en particular en el intervalo de 20 a 120 nm . La composición de monómero de los polímeros semilla es de menor importancia. Son adecuados tanto polímeros semilla, que están contruidos principalmente por monómeros vinilaromáticos y en particular por estireno (la denominada semilla de estireno), como polímeros semilla, que están contruidos principalmente por acrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y/o metacrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, por ejemplo por una mezcla de acrilato de butilo y metacrilato de metilo. Además de estos monómeros principales, que constituyen normalmente al menos el 80% en peso y en particular al menos el 90% en peso del polímero semilla, los polímeros semilla pueden contener incorporados por polimerización también monómeros distintos de los mismos, en particular aquellos con una elevada solubilidad en agua, por ejemplo monómeros con al menos una función ácido y/o monómeros neutros con elevada solubilidad en agua, y/o monómeros con dos o varios dobles enlaces etilénicamente insaturados (monómeros M5). El porcentaje de tales monómeros no superará por regla general el 20% en peso y en particular el 10% en peso y se encuentra, siempre que estén presentes, normalmente en el intervalo del $0,1$ al 10% en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que constituyen el polímero semilla.

La polimerización en emulsión acuosa, por radicales tiene lugar normalmente en presencia sustancias tensioactivas tal como se describió anteriormente. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan exclusivamente emulsionantes. En particular ha dado buen resultado usar una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico como sustancia tensioactiva. Normalmente las sustancias tensioactivas se utilizan en cantidades del $0,1$ al 10% en peso, en particular en cantidades del $0,2$ al 5% en peso, con respecto al peso de los monómeros que van a polimerizarse M.

En el caso de los iniciadores utilizados para la polimerización en emulsión por radicales se trata habitualmente de sustancias que forman radicales, solubles en agua.

Iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son compuestos de peróxido orgánicos o inorgánicos, es decir compuestos con al menos un grupo peróxido o hidroperóxido, por ejemplo sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo.

Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (redox). Los sistemas de iniciador red-ox se componen de al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los compuestos de peróxido ya mencionados anteriormente. En el caso de los componentes de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de

5 sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tal como bisulfito de acetona o agentes de reducción tal como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador red-ox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Sistemas de iniciador redox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) / peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo / disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo / hidroximetanosulfínico de Na. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

10 Los iniciadores mencionados se utilizan en la mayoría de los casos en forma de disoluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior mediante la cantidad de agua reemplazable en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración asciende a del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 10 % en peso, con respecto a la solución.

15 La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

20 En la polimerización pueden utilizarse reguladores, por ejemplo en cantidades del 0 al 1 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse M. Para ello se reduce el peso molecular del polímero. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol tal como terc-butilmercaptano, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, éster etílico del ácido tioglicólico, mercaptopropiltrimetoxisilano y terc-dodecilmercaptano. Opcionalmente es ventajoso añadir el regulador en el transcurso de la polimerización a lo largo de un periodo de tiempo más largo, por ejemplo en paralelo a la adición de los monómeros M. La adición puede tener lugar entonces con tasa de alimentación continua o tasa de alimentación creciente o decreciente.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente como procedimiento de alimentación, es decir al menos el 90 % de los monómeros que van a polimerizarse M se añaden en el transcurso de la polimerización en condiciones de polimerización en el reactor de polimerización. La adición puede tener lugar de manera continua o de manera escalonada. En el transcurso de la polimerización puede modificarse la composición de monómero una vez, varias veces o también de manera continua (modo de proceder en gradiente).

30 Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se procede de modo que se dispone previamente un polímero semilla generado de forma externa en forma de una dispersión acuosa, opcionalmente junto con agua. Como alternativa el polímero semilla puede prepararse por adelantado *in situ* mediante polimerización en emulsión, preferentemente con el uso de una pequeña cantidad parcial de monómeros M. Después de la presentación o síntesis del polímero semilla se calienta, en caso de que no haya sucedido aún, hasta la temperatura de polimerización y entonces se añade una cantidad parcial del iniciador de polimerización, por ejemplo del 1 al 20 % en peso y en particular del 5 al 15 % en peso, con respecto a la cantidad total del iniciador. Puede procederse también de modo que se añada en primer lugar la cantidad parcial del iniciador de polimerización y a continuación calentarse hasta temperatura de polimerización. Preferentemente, en este instante el reactor de polimerización obtiene menos del 5 % en peso de los monómeros que van a polimerizarse M. A continuación la adición de los monómeros que van a polimerizarse tiene lugar en el reactor de polimerización en condiciones de polimerización. La adición tiene lugar habitualmente a lo largo de un periodo de tiempo más largo de habitualmente al menos 30 minutos, por ejemplo de 30 minutos a 10 h, en particular a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h a 6 h. Tal como ya se explicó, la adición puede tener lugar con una tasa de adición constante, creciente o decreciente. De acuerdo con una primera forma de realización preferida, la adición tiene lugar al inicio de la polimerización con tasa de alimentación creciente. De acuerdo con otra forma de realización así mismo preferida del procedimiento de acuerdo con la invención la adición tiene lugar con tasa de adición constante. Los monómeros pueden añadirse como tal. Preferentemente la adición de los monómeros tiene lugar en forma de una emulsión acuosa de monómero, que contiene normalmente al menos una parte, preferentemente al menos el 70 % en peso de las sustancias tensioactivas utilizadas en la polimerización en emulsión. Normalmente, esta emulsión de monómero presenta un contenido en monómero en el intervalo del 60 al 85 % en peso y en particular en el intervalo del 65 al 80 % en peso. En principio es posible añadir los monómeros o la emulsión de monómero a través de varias alimentaciones en el reactor de polimerización, pudiendo diferenciarse la composición de monómero de las alimentaciones individuales entre sí. Por regla general es suficiente sin embargo añadir los monómeros como mezcla a través de una alimentación en el reactor de polimerización. Siempre que los monómeros se añadan en forma de una emulsión acuosa en el reactor de polimerización, puede ser ventajoso emulsionar de forma reciente los monómeros inmediatamente antes de su adición y conforme a su adición en el reactor de polimerización, por ejemplo de acuerdo con un procedimiento continuo. Puede prepararse también la emulsión de monómero en primer lugar y a continuación incorporarse con la tasa de adición deseada en el reactor de polimerización.

60 Habitualmente, en paralelo a la adición de monómero tiene lugar la adición de al menos una cantidad parcial o de la cantidad total del iniciador de polimerización. Normalmente se añade al menos el 80 % del iniciador de polimerización necesaria para la polimerización en emulsión, en particular del 85 al 95 % del iniciador de polimerización en el transcurso de la reacción de polimerización en el reactor de polimerización. La adición del

iniciador de polimerización puede tener lugar con una tasa de adición constante o con una tasa de adición variable, por ejemplo una tasa de adición decreciente o creciente.

5 La temperatura de polimerización y presión de polimerización son de menor importancia. La polimerización en emulsión tiene lugar normalmente a temperaturas en el intervalo de 30 a 130, preferentemente en el intervalo de 50 a 100 °C. La presión de polimerización se encuentra habitualmente en el intervalo de la presión normal, es decir a la presión ambiental, pero puede encontrarse también ligeramente por encima o por debajo, por ejemplo en el intervalo de 80 a 150 kPa (800 a 1500 mbar).

El medio de polimerización puede componerse tanto sólo de agua, como de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tal como metanol. Preferentemente se usa sólo agua.

10 Por regla general se recomienda, después de finalizar la verdadera reacción de polimerización, es decir después de finalizar la adición de los monómeros que van a polimerizarse o después de una conversión de los monómeros que se encuentran en la reactor de polimerización de al menos el 95 %, llevar a cabo una desodorización química y/o física para la eliminación de monómeros no polimerizados. Por regla general se llevará a cabo al menos una desodorización química. Por una desodorización química se entiende una fase de polimerización posterior, que se desencadena mediante adición de al menos un iniciador de polimerización adicional, en particular uno de los sistemas de iniciador redox mencionado anteriormente. Se conocen procedimientos para ello, por ejemplo por los documentos DE-A-4435422, DE-A-4435423 así como el documento DE-A-4419518. La disminución de los monómeros residuales puede tener lugar también mediante medidas combinadas de una desodorización química y física, llevándose a cabo preferentemente la desodorización física a continuación de la desodorización química. Las dispersiones de polímero así obtenidas contienen preferentemente menos de 1500 ppm, en particular menos de 1000 ppm y de manera especialmente preferente menos de 500 ppm de partes orgánicas volátiles TVOC. Por TVOC (*Total Volatile Organic Compounds*) se entienden todos los compuestos orgánicos con un punto de ebullición de como máximo 250 °C a 0,1 MPa (1 bar). La determinación del contenido volátil residual tiene lugar normalmente de acuerdo con la norma DIN 55649.

25 Además ha resultado ser ventajoso cuando la dispersión acuosa de polímero se estabiliza después de su preparación mediante la adición de una sustancia tensioactiva aniónica. Para ello se prefieren los ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico o sus sales, en particular de las sales de sodio, en particular los ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico con 6 a 12 átomos de C por resto alquilo. Normalmente se mezcla la dispersión acuosa de polímero a continuación de la polimerización en emulsión con del 0,05 al 2 % en peso y en particular con del 0,1 al 1 % en peso de una sustancia tensioactiva aniónica de este tipo sustancia tensioactiva.

35 Por regla general se estabilizará la dispersión acuosa de polímero además con uno o varios biocidas (agentes conservantes) contra un ataque con microorganismos. Entre ellos figuran por ejemplo ésteres alquílicos del ácido para-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, orto-fenilfenol, diclorofeno, hemiformal de alcohol bencílico, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico así como en particular isotiazolonas sustituidas tal como por ejemplo alquilisotiazolinonas C₁-C₁₀, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona y benzoisotiazolinonas, por ejemplo los productos comercializados con los nombres Proxel[®] de la empresa Avecia (o empresa Arch) o Acticide[®] de la empresa Thor Chemie. Los agentes conservantes se utilizan habitualmente en cantidades de 0,01 a 10 gramos por litro de dispersión de polímero.

40 El contenido en sólidos de las dispersiones acuosas de polímero asciende habitualmente del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso y en especial del 45 al 70 % en peso.

45 Las partículas de polímero presentes en las dispersiones de polímero tienen por regla general un diámetro de partícula medio, determinado mediante dispersión de luz (véase anteriormente) de 0,03 a 1,5 µm, frecuentemente de 0,05 a 1 µm, preferentemente de 0,06 a 0,8 µm y en particular de 0,07 a 0,6 µm. Las partículas de polímero pueden presentar tanto una distribución de tamaño de partícula monomodal, es decir, una distribución gaussiana con sólo un máximo, o una distribución polimodal con al menos dos máximos marcados, que se diferencian por regla general en al menos 0,05 µm.

50 Para la preparación de dispersiones de polímero con distribución polimodal puede recurrirse a procedimientos correspondientes conocidos por el estado de la técnica. Por ejemplo, el procedimiento descrito anteriormente de una polimerización en emulsión acuosa, por radicales puede modificarse de manera que en el transcurso de la polimerización, después de se haya polimerizado ya una parte de los monómeros, se añade una mayor cantidad de emulsionante, que inicia la formación de una nueva generación de partículas. Un procedimiento de este tipo se conoce por ejemplo por el documento EP 8775. Como alternativa puede procederse también de modo que al inicio de la polimerización en emulsión acuosa, por radicales, se dispone previamente en primer lugar un polímero semilla 1 en forma de partícula y entonces se añade en el transcurso de la polimerización al menos un polímero semilla 2 adicional en forma de una dispersión acuosa.

55 Las dispersiones acuosas de polímero descritas anteriormente del polímero (P) son adecuadas especialmente como componente de aglutinante en las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención.

Además de un polímero (P) en forma de una dispersión acuosa o de un polvo, la composición de aglutinante de acuerdo con la invención contiene adicionalmente ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico, tal como se explicó anteriormente.

5 Sales de ácido bórico preferidas en el contexto de esta invención son sales del ácido monobórico (orto-ácido bórico) y ácido bórico oligomérico (productos de condensación de ácido bórico – ácido metabórico) con hasta 20 átomos de boro, y sus sales tal como por ejemplo las sales del ácido dibórico, ácido tribórico, ácido tetrabórico, ácido pentabórico, ácido hexabórico, ácido octabórico, ácido decabórico o del ácido dodecabórico inclusive sus hidratos. Se prefieren las sales de metal alcalino, en particular las sales de sodio. Igualmente se prefieren las sales de amonio, sales de alquilamonio y sales de hidroxialquilamonio, tal como se definió anteriormente, presentando los
10 restos alquilo en las sales de alquilamonio y las sales de hidroxialquilamonio preferentemente en cada caso no más de 8 y en particular no más de 4 átomos de C. Se prefieren aquellas sales de alquilamonio y sales de hidroxialquilamonio, que en total no presentan más de 10 y en especial no más de 8 átomos de C. Ejemplos de sales de ácido bórico son en particular Na_3BO_3 , Na_2HBO_3 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$, boracita ($\text{Mg}_3[\text{Cl}|\text{BO}_3|\text{B}_6\text{O}_{10}]$), borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ = tetraborato de disodio decahidratado), pentaborato de potasio tetrahidratado así como
15 octaborato de disodio tetrahidratado. En las composiciones acuosas de aglutinante de acuerdo con la invención, ácido bórico o sus sales se encuentran en forma disuelta, pudiendo encontrarse uno junto a otro ácido bórico monomérico y oligomérico o sus sales y el porcentaje de ácido bórico monomérico y oligomérico depende del valor de pH y/o la concentración.

20 La cantidad de ácido bórico y/o borato contenida en las composiciones de aglutinante de la invención asciende por regla general a del 0,05 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso y en especial del 0,1 al 5 % en peso con respecto al polímero (P).

Para el efecto ventajoso del ácido bórico y/o del borato no es crítico el valor de pH de la composición de aglutinante de acuerdo con la invención. Por regla general, el valor de pH se encuentra en cambio en el intervalo de 2 a 10.

25 El ácido bórico y/o los boratos pueden añadirse antes, durante o a continuación de la polimerización del polímero (P). Como alternativa pueden añadirse también durante la preparación de la composición de aglutinante.

Para la preparación de una composición acuosa de aglutinante se añaden el ácido bórico y/o los boratos preferentemente a una dispersión de polímero del polímero (P) en forma sólida, en forma de una dispersión o de una solución y se distribuyen de manera uniforme. Normalmente la adición tiene lugar a este respecto en forma sólida o solución acuosa. Una composición sólida de aglutinante se obtiene preferentemente mediante secado de una
30 composición acuosa de aglutinante. De acuerdo con un modo de proceder preferido adicional se prepara mediante mezclado de un polímero (P) en forma de polvo con ácido bórico y/o los boratos.

Ácido bórico y boratos confieren propiedades ventajosas a las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención para distintos campos de aplicación. Por ejemplo, las composiciones de aglutinante como constituyente de formulaciones de adhesivo mejoran sus propiedades de adhesión y de cohesión y aumentan en particular la
35 cohesión de una unión adhesiva, sin empeorara significativamente la adhesión. En aglutinantes para agentes de recubrimiento aumentan la antiadherencia de los recubrimientos también a temperatura elevada, sin perjudicar la flexibilidad del recubrimiento. En velos de fibra unidos a polímero llevan por ejemplo a una mejora de la estabilidad frente a la temperatura, es decir la interconexión de aglutinante polimérico y tela no tejida se mantiene también a temperatura elevada. A diferencia de otros agentes de reticulación covalentes, el ácido bórico o sus sales no perjudican la estabilidad en almacenamiento de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención, en particular de las composiciones acuosas de aglutinante.
40

Cómo pueden explicarse los efectos del ácido bórico y de los boratos en el plano molecular, es de importancia secundaria para la invención. No obstante se supone que ácido bórico y boratos producen interacciones covalentes o coordinadas con los grupos funcionales del polímero (P), sobre todo los grupos hidroxilo vecinales. Las
45 interacciones se basan presumiblemente en particular en enlaces covalentes o coordinados, por ejemplo mediante formación de estructuras de éster de ácido bórico cíclicas. Una molécula de ácido bórico o de borato puede interaccionar por lo tanto con dos o varios grupos funcionales del polímero (P) y por lo tanto muestran un efecto reticulante. En particular se supone que el ácido bórico con los grupos hidroxilos vecinales del monómero M2 puede formar estructuras de éster cíclicas, de modo que existen interacciones covalente o al menos coordinadas. Dado
50 que esta formación de éster es probablemente una reacción de equilibrio, también en el caso de la interacción covalente o coordinada existe reversibilidad. Se supone adicionalmente que las propiedades ventajosas mencionadas de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención así como de las películas de polímero obtenidas a partir de las mismas pueden atribuirse a las interacciones covalentes o coordinadas mencionadas y con toda probabilidad reversibles. De este modo puede imaginarse por ejemplo que la alta
55 resistencia con, al mismo tiempo, alta flexibilidad de las películas de polímero formadas por los aglutinantes de acuerdo con la invención se basa en la distribución reversible de los puntos de reticulación en el polímero (P) generados por ácido bórico o boratos. A este respecto, ácido bórico y boratos confieren a la película de polímero por un lado debido a la reticulación, una resistencia y dureza ventajosas y, por otro lado, debido a la capacidad de separar enlaces en un sitio del polímero y enlazar de nuevo en otro sitio, una alta flexibilidad y baja propensión a la rotura. Esto se muestra por ejemplo en recubrimientos en una alta antiadherencia con al mismo tiempo alta
60

flexibilidad, en adhesivos en una alta cohesión de la capa de adhesivo y en velos de fibras unidos a polímero (telas no tejidas) en una alta estabilidad frente a la temperatura. Supuestamente debido a la reversibilidad de la formación de enlaces no se influye negativamente en la estabilidad en almacenamiento de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención, en particular de las composiciones acuosas de aglutinante.

- 5 Las propiedades técnicas de aplicación de películas de recubrimiento a base de las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención pueden modificarse mediante variación de la cantidad de ácido bórico y/o borato. Por ejemplo, mediante optimización de la cantidad de borato puede maximizarse una propiedad específica de agentes de recubrimiento, tal como por ejemplo la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, o puede efectuarse una ponderación de distintas propiedades, tal como por ejemplo adhesión y cohesión de un adhesivo, o la estabilidad frente a la temperatura y flexibilidad de un velo de fibras unido a polímero de acuerdo a los requisitos.

10 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas para una pluralidad de aplicaciones en las que se usan habitualmente dispersiones acuosas de polímero como aglutinante, por ejemplo agentes de recubrimiento tal como por ejemplo en pinturas para aplicaciones de interior y exterior, en pastas de estucado de papel, en sistemas de recubrimiento para cuero y materiales textiles, en tintas de impresión, en sistemas de recubrimiento para cuerpos moldeados minerales, en imprimaciones para el recubrimiento de metales, como aglutinante en la preparación de velos de fibras unidos a polímero, como materias primas adhesivas, como aditivos para aglutinantes inorgánicos, hidráulicos, tal como $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, anhídrido o cemento, y las masas que unen de manera hidráulica, preparadas a partir de los mismos tal como yeso u hormigón, como aditivos para materiales de construcción de arcilla o de barro, para la preparación de membranas y similares.

15 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención, en particular las composiciones acuosas de aglutinante, se utilizan preferentemente en pinturas acuosas. De manera correspondiente otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de las composiciones de aglutinante descritas en el presente documento en formulaciones de pintura.

20 Las composiciones de aglutinante que se utilizan en las pinturas contienen polímeros (P), cuyas temperaturas de transición vítrea T_g se encuentra normalmente en el intervalo de 0 °C a 50 °C, preferentemente en el intervalo de 5 °C a 45 °C y en particular en el intervalo de 5 °C a 40 °C.

Las formulaciones de pintura pueden contener además de las composiciones de aglutinante otros aditivos distintos de los habituales en pinturas a base de dispersiones acuosas de polímero. Entre ellos figuran pigmentos, materiales de relleno, agentes auxiliares adicionales y opcionalmente polímeros filmógenos adicionales.

25 Pigmentos adecuados son por ejemplo pigmentos blancos inorgánicos tal como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, por ejemplo óxidos de hierro, negro de humo, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo color sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo de toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de luz, tal como las dispersiones de Rhopaque®.

30 Los materiales de relleno adecuados son por ejemplo aluminosilicatos, tales como feldspatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, tal como carbonato de calcio por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, tal como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En pinturas se prefieren naturalmente materiales de relleno finamente divididos. Los materiales de relleno pueden utilizarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica se han acreditado en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes presentan por regla general sólo pequeñas cantidades de materiales de relleno finamente divididos o no contienen ningún material de relleno.

35 Los materiales de relleno finamente divididos pueden utilizarse también para aumentar el poder de cubrición y/o para ahorrar pigmentos blancos. Para ajustar el poder de cubrición del tono de color y la profundidad de color se utilizan preferentemente mezclas de pigmentos de color y materiales de relleno.

40 Entre los agentes auxiliares habituales figuran, además de los emulsionantes utilizados en la polimerización, también humectantes o agentes de dispersión, tal como fosfatos de sodio, de potasio o de amonio, sales de metal alcalino y de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico, polifosfonatos, tal como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico de sodio así como sales de ácido naftalensulfónico, en particular sus sales de sodio.

45 Otros agentes auxiliares adecuados son agentes de nivelación, desespumantes, biocidas, espesantes y agentes auxiliares filmógenos. Espesantes adecuados son por ejemplo espesantes asociativos, tal como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,6 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la pintura. Agentes

5 auxiliares filmógenos adecuados son sobre todo disolventes orgánicos, que bajan la temperatura de formación de película del agente de recubrimiento. Entre ellos figuran sobre todo disolventes de hidrocarburo aromáticos y alifáticos y ésteres alifáticos, en particular ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico, presentando los agentes filmógenos normalmente puntos de ebullición (a presión normal) en el intervalo de 80 a 250 °C y utilizándose en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, con respecto al polímero (P).

10 El porcentaje de los pigmentos puede describirse mediante la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la relación del volumen de pigmentos (V_P) y materiales de relleno (V_F) con respecto al volumen total, compuesto por los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y materiales de relleno de una película de recubrimiento seco en porcentaje: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 15, página 667). Las pinturas pueden distribuirse por medio de la PVK por ejemplo tal como sigue:

Pintura de interior, altamente cargada, resistente al lavado, blanco/mate	aproximadamente ≥ 85
Pintura de interior, resistente a la abrasión, blanco/mate	aproximadamente 60-85
Pintura semibrillante, mate sedoso	aproximadamente 30-60
Pintura semibrillante, brillo sedoso	aproximadamente 25-35
Pintura de alto brillo	aproximadamente 15-25
Pintura de fachadas exteriores, blanco	aproximadamente 45-55
Laca transparente	0

Las pinturas de acuerdo con la invención pueden encontrarse por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (laca transparente) o de un sistema pigmentado.

15 Un objeto de la invención se refiere a una pintura en forma de una composición acuosa, que contiene:

- al menos una composición de aglutinante de acuerdo con la invención,
- al menos un material de relleno inorgánico y/o al menos un pigmento inorgánico,
- al menos un agente auxiliar habitual, y
- agua.

20 Se prefiere una pintura que contiene:

- del 10 al 60 % en peso de al menos una composición de aglutinante de acuerdo con la invención (contenido en polímero del 40 al 75 % en peso),
- del 10 al 70 % en peso de materiales de relleno inorgánicos y/o pigmentos inorgánicos,
- del 0,1 al 20 % en peso de agentes auxiliares habituales, y
- 25 - agua hasta el 100 % en peso.

30 Una forma de realización de la presente invención son pinturas en forma de una pintura de dispersión. Las pinturas de dispersión contienen por regla general del 30 al 75 % en peso y preferentemente del 40 al 65 % en peso de componentes no volátiles. Por éstos se entienden todos los componentes de la preparación que no son agua, pero al menos el peso total de aglutinante, material de relleno, pigmento, disolventes escasamente volátiles (punto de ebullición por encima de 220 °C), por ejemplo plastificantes, y agentes auxiliares poliméricos. De estos corresponden por ejemplo

- a) del 3 al 90 % en peso, en particular del 10 al 60 % en peso, de la dispersión de polímero (PD) de acuerdo con la invención (contenido en polímero del 40 al 75 % en peso),
- 35 b) del 0 al 85 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, en particular del 10 al 50 % en peso, de al menos un pigmento inorgánico,
- c) del 0 al 85 % en peso, en particular del 5 al 60 % en peso, de materiales de relleno inorgánicos y
- d) del 0,1 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 20 % en peso, de agentes auxiliares habituales.

40 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la preparación de pinturas para fachadas con una PVK en el intervalo de 30 a 65 o pinturas de interior con una PVK en el intervalo de 65 a 80. Además son especialmente adecuadas para la preparación de pinturas de brillo sedoso o de pinturas de alto brillo, que tienen por ejemplo una PVK en el intervalo del 12 al 35 %, preferentemente del 15 al 30 %.

45 La preparación de las pinturas de acuerdo con la invención tiene lugar de manera conocida mediante mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales para ello. Ha dado buen resultado preparar a partir de los pigmentos, agua y opcionalmente los agentes auxiliares una pasta o dispersión acuosa, y a continuación sólo mezclar el aglutinante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

La pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo mediante extensión, pulverización, inmersión, aplicación con rodillos, aplicación con rasqueta, etc.

La pintura de acuerdo con la invención se usa preferentemente como pinturas de construcción, es decir para el recubrimiento de edificios o partes de edificios. A este respecto puede tratarse de sustratos minerales tal como revoques, placas de yeso o de yeso, mampostería u hormigón, de madera, materiales de madera, metal o papel, por ejemplo papeles pintados o plástico, por ejemplo PVC.

- 5 Se prefiere el uso de las pinturas de acuerdo con la invención para el recubrimiento de partes interiores de edificios, por ejemplo paredes interiores, puertas interiores, revestimientos de madera, barandillas, muebles, etc.

10 Las pinturas de acuerdo con la invención se caracterizan por un fácil manejo, buenas propiedades de procesamiento y alto poder de cubrición. Las pinturas son además pobres en sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo, buena antiadherencia, una buena extensibilidad y muestran una buena nivelación al aplicarse. Las pinturas son adecuadas también de forma excelente para la preparación de recubrimientos anticorrosivos.

Las pinturas preparadas a partir de las pinturas de acuerdo con la invención se caracterizan por una adherencia adecuada con, una resistencia a la abrasión adecuada simultánea. Dichas pinturas presentan además en general una alta flexibilidad y una baja fragilidad, que les permite por ejemplo adaptarse a un sustrato de trabajo.

- 15 Además las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente en adhesivos. Por consiguiente, otro objetivo de la presente invención refiere al uso de las composiciones de aglutinante descritas en el presente documento en formulaciones de adhesivo.

20 Las formulaciones de adhesivo se preparan preferentemente con composiciones acuosas de aglutinante y pueden componerse únicamente por las mismas. Las formulaciones de adhesivo pueden contener sin embargo además de las composiciones acuosas de aglutinante también aditivos adicionales, tal como son habituales en adhesivos a base de dispersiones acuosas de polímero. Entre ellos figuran materiales de relleno, colorantes, inclusive pigmentos, agentes de nivelación, espesantes, biocidas y opcionalmente agentes auxiliares adicionales. Ejemplos de tales aditivos se mencionaron ya anteriormente. Otros aditivos adecuados para las formulaciones de adhesivo son por ejemplo retardadores de fraguado, tal como por ejemplo gluconato de sodio, así como agentes de pegajosidad (resinas de pegajosidad). Las formulaciones de adhesivo pueden contener además aditivos adicionales, específicos de aplicación, tal como por ejemplo cemento en adhesivos para azulejos y revestimientos de suelos y paredes similares.

30 Los agentes de pegajosidad son por ejemplo resinas naturales, tal como resinas de colofonia y derivados preparados a partir de los mismos mediante desproporción, isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Éstos pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones monovalentes o polivalentes) o preferentemente en su forma esterificada. Alcoholes, que se usan para la esterificación, pueden ser monohidroxilados o polihidroxilados. Ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. Además, como agentes de pegajosidad se usan también resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados, tal como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno y viniltolueno. Como agentes de pegajosidad pueden usarse también poliácridatos, que presentan un bajo peso molecular. Preferentemente estos poliácridatos tienen un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 30000. Los poliácridatos se componen preferentemente en al menos el 60, en particular al menos el 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C_{1-8} . Agentes de pegajosidad preferidos son resinas de colofonia naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia se componen en su mayor parte de ácido abiético o derivados de ácido abiético. La cantidad en peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 0 a 100 partes en peso. De manera especialmente preferente de 0 a 50 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

45 Los adhesivos de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios agentes de pegajosidad o ser libres de agentes de pegajosidad. En caso de que se hayan añadido agentes de pegajosidad, éstos sustituyen por regla general una parte del polímero (P).

Las dispersiones acuosas de polímero usadas para las formulaciones de adhesivo de acuerdo con la invención presentan por regla general un contenido en sólidos del 45 al 80 % en peso, preferentemente del 50 al 75 % en peso y en particular del 55 al 72 % en peso.

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

- del 20 al 70 % en peso de al menos una composición de aglutinante de la invención (contenido en polímero del 45 al 80 % en peso),
- del 0 al 60 % en peso de al menos un material de relleno inorgánico y/o al menos un pigmento inorgánico,
- del 0 al 30 % en peso de al menos un agente auxiliar adicional, y
- 55 - agua hasta el 100 % en peso.

Las composiciones de aglutinante y aditivos de acuerdo con la invención son adecuadas en principio para la preparación de recubrimientos de adhesivo sobre cualquier sustrato tal como papeles, plásticos, por ejemplo PVC,

sustratos minerales tal como revoques, placas de yeso o de cartón yeso, mampostería u hormigón, madera, materiales de madera o metal.

5 El grosor del recubrimiento de masa autoadhesiva depende del fin de aplicación deseado y se encuentra normalmente en el intervalo de 1 a 500 μm , en particular en el intervalo de 2 a 250 μm o de 5 a 200 μm , de manera correspondiente a un recubrimiento de 1 a 500 g/m^2 , en particular de 2 a 250 g/m^2 y en especial de 5 a 200 g/m^2 .

10 Las composiciones de aglutinante o adhesivos pueden aplicarse por medio de métodos habituales, por ejemplo mediante aplicación con rodillos, rasqueta, extensión, colada, etc. sobre los sustratos que van a recubrirse. Es posible también aplicar las dispersiones de polímero o masas autoadhesivas en primer lugar también sobre una lámina desprendible, por ejemplo un papel desprendible, y transferirse con éste la capa de masa autoadhesiva sobre el sustrato deseado. El agua contenida en las composiciones se elimina normalmente de manera habitual, por ejemplo mediante secado a temperaturas en el intervalo de 10 a 150 $^{\circ}\text{C}$, en particular en el intervalo de 15 a 100 $^{\circ}\text{C}$.

15 Las composiciones de aglutinante y adhesivos de acuerdo con la invención son adecuados en particular para el pegado de recubrimientos de suelos flexibles, tal como por ejemplo revestimientos de suelos textiles, por ejemplo alfombras, revestimientos de linóleo, de caucho, de poliolefina, de CV y de PVC, como también revestimientos de suelos rígidos, tal como por ejemplo parquet y azulejos. Se utilizan por lo tanto preferentemente para el pegado de estos revestimientos de suelos sobre en particular los sustratos minerales mencionados anteriormente o sustratos de madera o materiales de madera.

20 La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros (P) usados para los adhesivos para suelos de acuerdo con la invención es en el caso de los adhesivos para adhesivos flexibles normalmente $< -5^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< -10^{\circ}\text{C}$ y en particular $< -15^{\circ}\text{C}$, así como en el caso de los adhesivos para revestimientos rígidos, en particular parquet, normalmente $< 20^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 15^{\circ}\text{C}$ y en particular $< 10^{\circ}\text{C}$.

25 Los adhesivos de acuerdo con la invención tienen muy buenas propiedades adhesivas, en particular una buena adhesión con los sustratos que van a pegarse y una alta cohesión (resistencia interior en la capa de adhesivo). Son además fáciles de manipular y tienen buenas propiedades de procesamiento. Con respecto al pegado de revestimientos de suelos flexibles son excelentes con respecto a adhesivos del estado de la técnica mediante una resistencia al desprendimiento claramente elevada con propiedades adicionales constantemente adecuadas, en particular el comportamiento de agarre en húmedo y el comportamiento de agarre en seco. Con respecto a su uso como adhesivo para revestimientos de suelos rígidos, los adhesivos de acuerdo con la invención presentan una resistencia final mejorada.

30 El uso de acuerdo con la invención de ácido bórico y/o borato con respecto a la reticulación de polímero externa permite también formular los adhesivos de la invención como formulaciones de un único componente estables en almacenamiento. En contraposición a esto, en el caso de adhesivos del estado de la técnica el agente reticulante que forma los enlaces covalentes debe almacenarse en un segundo componente separado, dado que de lo contrario llevaría al curado irreversible prematuro.

35 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas en particular también para la preparación de velos de fibras unidos a polímero o telas no tejidas.

40 Para la preparación de velos de fibras unidos a polímero se trata por ejemplo un velo de fibras no unido con al menos una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención. La composición acuosa de aglutinante se utiliza para ello por regla general en una cantidad del 0,5 al 30, preferentemente del 1,5 al 20 % en peso, con respecto al peso del velo y se calcula como contenido en sólidos de la composición de aglutinante. El aglutinante sirve para solidificar los velos de fibras. El tratamiento del velo de fibras no unido puede tener lugar por ejemplo mediante pulverización, inmersión, impregnación o impregnación por un lado o mediante tratamiento del velo de fibras con una composición de aglutinante en forma de una espuma.

45 Los velos de fibras no unidos pueden componerse de fibras naturales y/o sintéticas. Ejemplos de fibras naturales son fibras de celulosa de diferente origen tal como celulosa y viscosilla así como fibras de algodón, cáñamo, yute, sisal y madera, lana, así como mezclas de al menos dos de los tipos de fibras mencionados. Fibras utilizadas preferentemente del grupo son fibras de yute, sisal y madera. Ejemplos de fibras sintéticas son fibras de viscosa, de poliéster, de poliamida, de polipropileno, de polietileno, de poli(acrilonitrilo) y de poli(cloruro de vinilo) así como fibras de hidrocarburo, fibras de vidrio, fibras de cerámica y fibras minerales así como mezclas de al menos dos de los tipos de fibra mencionados. Preferentemente se usa para la preparación de los velos de fibra unidos fibras de poliéster así como mezclas de fibras de poliéster y fibras de vidrio. Las fibras de poliéster pueden obtenerse a partir de material reciclado mediante hilatura por fusión y utilizarse para la preparación de un velo de soporte. Los velos pueden componerse por ejemplo de fibras cortadas o de fibras hiladas así como mezclas de estos tipos de fibras. Los velos de fibra no unidos se producen de manera conocida mecánicamente mediante enfieltado o solidificación por chorro de agua de un velo colocado en húmedo o al aire. Los velos tienen por ejemplo un gramaje de 10 a 700 g/m^2 , preferentemente de 50 a 500 g/m^2 . En la mayoría de los casos, el gramaje de los velos aún no solidificados es de 75 a 300 g/m^2 .

Los velos de fibra tratados con la composición de aglutinante de acuerdo con la invención se calientan para la solidificación hasta temperaturas de por regla general en el intervalo de 100 °C a 230 °C, preferentemente de 120 a 210 °C. La duración del calentamiento depende esencialmente de la temperatura, el contenido en agua y las fibras respectivas, de las que se compone el velo de fibra. En la mayoría de los casos se calientan los velos de fibras tratados con la composición de aglutinante de acuerdo con la invención durante 0,5 a 5, preferentemente de 1,5 a 3 minutos. Durante el calentamiento se ablanda en primer lugar vapor de agua, al mismo tiempo con ello o a continuación se forma una película del polímero P contenido en la composición de aglutinante y se reticula con el ácido bórico o sus sales.

En el caso del uso como aglutinante para velos de fibra, las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención pueden contener aun aditivos habituales, tal como materiales de relleno inertes finamente divididos, tal como silicatos de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirógeno, espato ligero y pesado, talco, dolomita o carbonato de calcio; pigmentos colorantes, tal como blanco de titanio, blanco de zinc, negro de óxido de hierro, etc., inhibidores de la espumación; espumantes, espesantes; conservantes; deslizantes y/o humectantes.

Para determinados campos de aplicación es ventajoso usar, en lugar de la composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la invención, una composición de aglutinante en forma de polvo sólida, que contiene un polímero insoluble en agua (P), tal como se define en el presente documento y ácido bórico o una sal del ácido bórico. Los polvos de este tipo pueden prepararse por ejemplo, eliminándose agua y opcionalmente otros componentes volátiles de la composición acuosa de aglutinante, preferentemente mediante un procedimiento de secado convencional para la preparación de polvos, en particular mediante un procedimiento de secado por pulverización. Como alternativa puede convertirse una dispersión acuosa del polímero mediante un procedimiento de secado adecuado en primer lugar en un polvo y mezclarse, durante o a continuación del procedimiento de secado el polvo con la cantidad deseada de ácido bórico o una sal del mismo. Estas composiciones de aglutinante sólidas en forma de polvo se utilizan por ejemplo en aglutinantes inorgánicos, que fraguan de manera hidráulica tal como sulfato de calcio semihidratado, anhidrita o cemento, dado que confieren a los materiales de construcción de fraguado producidos a partir de las mismas tales como hormigón, revoques de cemento, o materiales que contienen yeso, propiedades de materiales ventajosas, en particular una resistencia mejorada, tal como resistencia a la tracción y resistencia a la rotura por tracción.

Los siguientes ejemplos y las figuras sirven para ilustrar la invención.

La Figura 1 muestra los módulos de memoria determinados por medio de análisis dinámicos-mecánicos para las películas de polímero producidas a partir de las dispersiones de los Ejemplos 5 (VD5, sin borato) y 6 (VD6, con borato) en función de la temperatura.

La Figura 2 muestra los módulos de memoria determinados por medio de análisis dinámicos-mecánicos para las películas de polímero producidas a partir de las dispersiones de los Ejemplos comparativos 3 (VD3 sin borato) y 4 (VD4, con borato) en función de la temperatura.

En la Figura 1 puede apreciarse que mediante la adición del ácido bórico (Ejemplo 6) el módulo de memoria de la película de polímero a temperaturas por encima de 90 °C aumenta de manera significativa y este nivel se mantiene a temperaturas hasta aproximadamente 200 °C, mientras que sin la adición de ácido bórico/borato el nivel a 150 °C había caído hasta aproximadamente 1/10 del valor a 100 °C. La comparación de la Figura 1 con la Figura 2 muestra a su vez que en el caso de polímeros que contienen incorporados por polimerización monómeros con sólo 1 grupo hidroxilo, si bien la adición de ácido bórico/borato provoca significativamente un incremento del módulo de memoria de la película de polímero a temperaturas por encima de 90 °C, sin embargo el nivel disminuye considerablemente ya a temperaturas por debajo de 130 °C y ya a 160 °C ha caído hasta aproximadamente 1/10 del valor a 100 °C. Además se muestra que los polímeros que contienen incorporados por polimerización monómeros con grupos OH vecinales, en comparación con polímeros que contienen incorporados por polimerización monómeros con sólo un grupo OH, presentan a temperaturas por encima de 100 °C un módulo de memoria significativamente superior.

I Analítica

Determinación de la absorción de disolvente y del contenido en gel

Se vertieron 42 g de la dispersión respectiva (diluida con agua al 25 %) en un molde de caucho con una superficie básica de 15 cm x 7 cm. Se dejó formar película la dispersión a 20 °C y se secó la película de polímero generada a continuación durante dos semanas a 20 °C sobre una gasa. Se cortó una probeta con 0,5 a 1 g de la película de polímero producida y secada tal como anteriormente. La probeta se pesó (m1) y se mezcló en un recipiente de vidrio con tapa roscada que puede cerrarse con 100 ml del disolvente. Después de un almacenamiento de la probeta durante 24 horas en el disolvente se retiró la probeta del disolvente y se pesó en estado húmedo (m2). A continuación se secó la probeta húmeda durante 48 horas a temperatura ambiente y a continuación durante 48 horas a 60 °C en la estufa de secado y se determinó la masa de la probeta secada (m3). El contenido en gel se calculó a partir de $(m3/m1) \times 100 \%$. La absorción de disolvente se calculó a partir de $((m2-m1)/m1) \times 100 \%$.

Determinación de la dureza al péndulo

La dispersión respectiva se aplicó con un grosor de capa húmeda de 250 μm sobre vidrio y se secó durante 24 h a 50 °C. A continuación se determinó de acuerdo con la norma DIN 53157 la dureza al péndulo según König.

Determinación de la transparencia

5 La determinación de la transparencia (valor LD) tuvo lugar mediante fotometría con un fotómetro en una dilución al 0,01 % en peso de la dispersión a 23 °C.

Determinación del diámetro de partícula medio

10 La determinación de los diámetros de partícula medios tuvo lugar con ayuda de la espectroscopía de correlación fotónica (PCS), también conocida como dispersión de luz cuasielástica (QELS) o dispersión de luz dinámica. El método de medición se describe en la norma ISO13321. La determinación se llevó a cabo con un HPPS (*High Performance Particle Sizer*). En este caso se sometió a ensayo una dispersión acuosa de polímero muy diluida ($c \sim 0,005$ %). Configuración de medición: HPPS de la empresa Malvern, automatizado con cubeta de flujo y automuestreador Gilson. Parámetros: temperatura de medición 22,0 °C; tiempo de medición 120 segundos (6 ciclos con, en cada caso, 20 s); ángulo de dispersión 173°; longitud de onda láser 633 nm (HeNe); índice de refracción medio 1,332 (acuoso); viscosidad 0,9546 mPas. La medición proporcionó un valor medio del análisis acumulativo (*mean of fits*). En el caso de *mean of fits* se trata de un diámetro de partícula promedio en intensidad medio en nm, que corresponde al diámetro de partícula medio en volumen o en masa.

20 La determinación de los diámetros de partícula medios puede tener lugar como alternativa de acuerdo con el método descrito por H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" en Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), páginas 67-88. Para ello se somete a ensayo una dilución al 0,1 al 0,5 % en peso (con respecto al contenido en sólidos, transparencia aproximadamente del 10 %) de la dispersión de polímero por medio de ultracentrífuga (tipo Beckmann Modelo XL) en una rampa de campo de sedimentación de 600 a 40000 rpm de manera correspondiente a una aceleración de 2250 a 150000 g con el uso de una óptica de turbidez a 23 °C (véase también W. Mächtle y L. Börger en "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlín, 2006), W. Mächtle en Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science: S. E. Härtling et al. (Herausgeber), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, páginas 147-175 o en W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), página 1025 - 1039). Como diluyente sirvió D₂O con aproximadamente 0,1 a 0,5 g/l, por ejemplo 0,5 g/l de emulsionante K30 (sal de sodio de un alcanosulfonato).

Determinación de la viscosidad

30 La determinación de la viscosidad según Brookfield tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN ISO 3219 por medio de viscosímetro de rotación (Rheometer Physica MCR 301 con cambiador de muestras y sistema de medición CC27 de la empresa Anton Paar) a 23° y un gradiente de cizalladura de 0 a 500 sec^{-1}). Está indicado el valor a 100 sec^{-1} .

Análisis dinámico-mecánicos (DMTA)

35 Los análisis dinámico-mecánicos (DMTA) se efectuaron en un analizador Rheometrics Solids Analyzer RSA II en un intervalo de temperatura de medición de -30 °C a +200 °C; una tasa de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia f de 1 Hz. Para las películas de dispersión que van a medirse se determinaron los módulos de memoria E', los módulos de pérdida E'' y tan δ (geometría de muestra: 34,5 mm de longitud, 6,0 mm de anchura, entre 0,645 y 0,975 mm de grosor). Las mediciones se representaron gráficamente mediante representación de E', E'' y tan δ frente a la temperatura. A partir de los gráficos de E'' pudo determinarse la temperatura de transición vítrea T_g.

II Preparación de las dispersiones de polímero

40 Emulsionante 1: disulfonato de óxido de alquildifenilo (Dowfax[®] 2A1,);
 Emulsionante 2: polietoxilato de oxoalcohol C₁₃ con 8 unidades de óxido de etileno, al 20 % en agua;
 Emulsionante 3: etoxilato de alcoholes C₁₁-C₁₅ secundarios con 12 unidades de óxido de etileno: Softanol 120 (Tergitol 15-S-12, empresa Dow),
 45 Emulsionante 4: alfa-sulfo-omega-[1-(alcoxi)metil-2-(2-propeniloxi)etoxi]-poli(oxi-1,2-etandiilo), sal de amonio (Adeka Reasoap SR-1025);
 Biocida 1: Acticid MBS, empresa Thor, mezcla de metil-4-isotiazolina y 1,2-bencisotiazolin-3-ona
 Biocida 2: Acticid MV, empresa Thor, mezcla de clorometilisotiazolinona y metilisotiazolinona

Ejemplo 1 (Dispersión D1)

50 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivo de dosificación, agitador y regulación de temperatura se dispusieron previamente 163 g de agua desionizada y 27,8 g de látex de semilla de poliestireno (con tamaño de partícula promedio en peso de 30 nm y un contenido en sólidos del 32,4 % en peso). Entonces se lavó el aparato con nitrógeno y se calentó el recipiente hasta 95 °C. Manteniendo esta temperatura se añadieron 2,06 g de solución acuosa de peroxodisulfato de sodio (7 % en peso de contenido en sólidos) y se dejó agitar durante 5 minutos.

Entonces se dosificaron 18,5 g de solución acuosa de peroxodisulfato de sodio (7 % en peso de contenido en sólidos) y en paralelo a esto la emulsión de monómero con agitación continua, compuesta por 260 g de agua, 12,0 g de emulsionante 1 (contenido en sólidos del 45 % en peso), 36,0 g de emulsionante 2 (contenido en sólidos del 20 % en peso), 9,60 g de ácido metacrílico, 314 g de metacrilato de metilo, 252 g de acrilato de n-butilo y 24,0 g de una mezcla de 1-metacrilamido-2-D-gluconilaminoetano (porcentaje en masa 89 % en peso) y ácido metacrílico (porcentaje en masa 11 % en peso) en el plazo de 165 minutos con tasa de alimentación constante. Tras finalizar las alimentaciones se lavó el recipiente de alimentación para la emulsión de monómero con 20,8 g de agua en el recipiente de polimerización. A continuación se agitó a 95 °C durante 15 min más antes de añadirse 2,40 g de solución acuosa de amoniaco (contenido en sólidos del 25 % en peso). A continuación se dosificó una mezcla de 3,60 g solución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo (contenido en sólidos del 10 % en peso) y 12,0 g de agua desionizada y en paralelo a ello una mezcla de una solución acuosa de 4,58 g de acetobisulfito (contenido en sólidos del 13,1 % en peso) y 12,0 g de agua desionizada en el plazo de 60 minutos con tasa de alimentación constante. Después se agitó la mezcla de reacción durante 15 minutos más a 95 °C, antes de añadirse 54,0 g de agua desionizada y enfriarse la mezcla de reacción obtenida hasta 30 °C. Tras alcanzarse una temperatura de 30 °C se añadieron uno tras otro 7,80 g de hidróxido de sodio acuoso (contenido en sólidos del 10 % en peso), 3,60 g de biocida 1 (contenido en sólidos del 5 % en peso) y 1,12 g de biocida 2 (contenido en sólidos del 1,5 % en peso).

Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 50,6 %, un valor de pH de 8,2 y un tamaño de partícula medio de 123 nm (HPPS). El porcentaje de gel en THF se encontraba al 84 % y la absorción de THF ascendió al 740 %. La dureza al péndulo a través de análisis de DMTA asciende a $78,7 \times 10^5$ Pa (60 °C), $11,8 \times 10^5$ Pa (100 °C), $2,54 \times 10^5$ Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 31 °C.

Ejemplo 2 (Dispersión D2)

La preparación tuvo lugar tal como se describe para el Ejemplo 1, usándose como monómeros 7,20 g de ácido metacrílico, 292 g de metacrilato de metilo y 48,0 g de la mezcla de 1-metacrilamido-2-D-gluconilaminoetano (porcentaje en masa del 89 %) y ácido metacrílico (porcentaje en masa del 11 % en peso).

Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 49,8 %, un valor de pH de 8,2 y un tamaño de partícula medio de 130 nm (HPPS). El porcentaje de gel en THF se encontraba al 90 % y la absorción de THF ascendió al 480 %. La dureza al péndulo era de 28 s. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a 207×10^5 Pa (60 °C), $36,6 \times 10^5$ Pa (100 °C), $4,54 \times 10^5$ Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 25 °C.

Ejemplo 3 (dispersión D3)

A la dispersión de polímero D1 se añadieron 67,2 g de una solución acuosa de tetraborato de disodio decahidratado (contenido en sólidos del 5 % en peso).

El porcentaje de gel en THF se encontraba al 97 % y la absorción de THF ascendió al 470 %. La dureza al péndulo era de 38 s. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a 157×10^5 Pa (60 °C), $54,7 \times 10^5$ Pa (100 °C), $15,4 \times 10^5$ Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 31 °C.

Ejemplo 4 (Dispersión D4)

A 200 g de la dispersión de polímero D2 se añadieron con mezclado 21,6 g de una solución acuosa de tetraborato de disodio decahidratado (contenido en sólidos 5 % en peso).

El porcentaje de gel en THF se encontraba al 93 % y la absorción de THF ascendió al 300 %. La dureza al péndulo era de 34 s. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA asciende a 389×10^5 Pa (60 °C), 310×10^5 Pa (100 °C), 144×10^5 Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 25 °C.

Ejemplo 5 (Dispersión D5)

En un recipiente de polimerización de 2 l equipado con equipos de dosificación, regulación de temperatura y agitador de ancla se dispusieron previamente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno 422,5 g de agua desionizada, 6,25 g de emulsionante 3, 5 g de emulsionante 4 y se calentó la mezcla con agitación. Al alcanzarse una temperatura interior de 85 °C se añadió una solución de iniciador de 2,5 g persulfato de amonio, 1,25 g carbonato de sodio en 58,8 g de agua desionizada y se mantuvo la temperatura interna en el transcurso adicional a 85 °C. Cinco minutos después de la adición de esta solución de iniciador se dosificaron las dos alimentaciones Z1 y Z2 en paralelo en el plazo de 60 min con velocidad constante con agitación. A continuación se dosificaron en paralelo las alimentaciones Z3 y Z4 en el plazo de 50 min con velocidad constante. Por último se dosificaron en paralelo para la polimerización posterior en el plazo de 30 min a 85 °C las alimentaciones Z5 y Z6 y después se enfrió hasta temperatura ambiente.

Z1		
89,4 g		de agua desionizada
45 g		de emulsionante 4
Z2		
125 g		acrilato de n-butilo
125 g		Estireno
Z3		
55,9		agua desionizada
25 g		acrilato de glicósido
Z4:		
125 g		de acrilato de n-butilo
125 g		de metacrilato de metilo
Z5		
4 g		de solución acuosa de acetonbisulfito al 13 % en peso
Z6		
3 g		de solución acuosa de hidroperóxido de t-butilo al 10 % en peso

5 Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 42,9 % en peso, un valor de pH de 8,6 y un tamaño de partícula medio de 94 nm (dispersión de luz dinámica). El porcentaje de gel en tolueno se encontraba al 20 % y la absorción de tolueno ascendió al 20 %. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a 6×10^5 Pa (60 °C), 2×10^5 Pa (100 °C), 1×10^4 Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 17 °C. La viscosidad según Brookfield ascendió a 70 mPa·s.

Ejemplo 6 (Dispersión D6)

10 100 g de la dispersión D5 se mezclaron con 1,24 g de una solución al 10 % en peso de octaborato de di-sodio tetrahidratado.

15 Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 42,6 % en peso, un valor de pH de 8,5 y un tamaño de partícula medio de 96 nm (dispersión de luz dinámica). El porcentaje de gel en tolueno se encontraba al 65 % y la absorción de tolueno ascendió al 65 %. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a $7,5 \times 10^5$ Pa (60 °C), $3,0 \times 10^5$ Pa (100 °C), $1,2 \times 10^5$ Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 18 °C.

Ejemplo de preparación 7 (dispersión D7)

20 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron previamente a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno 290,9 g de agua desionizada y 12,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y se calentó con agitación hasta 80 °C. Al alcanzarse esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos. A continuación se dosificó de manera continua manteniendo la temperatura la alimentación Z1 en el plazo de 40 minutos con flujo de cantidad constante. Después del final de la adición de alimentación Z1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar posteriormente la mezcla de polimerización durante 10 minutos más a 80 °C. Después se dosificaron de manera continua a la mezcla de polimerización 1,9 g de una solución acuosa de amoníaco al 3 % en peso en el plazo de 10 minutos con flujo de cantidades constante. Después de esto se dosificó de manera continua en el plazo de 90 minutos con flujo de cantidades constante la alimentación Z2. 40 minutos después del inicio de la alimentación 2 se dosificó de manera continua en paralelo a la alimentación 2 en curso a la mezcla de polimerización 0,9 g de una solución acuosa de amoníaco al 3 % en peso en el plazo de 10 minutos con flujo de cantidades constante. Tras finalizar la alimentación Z2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después se dejó reaccionar posteriormente la mezcla de polimerización durante 90 minutos más a 80 °C. Después se dosificaron de manera continua a la mezcla de polimerización 1,7 g de una solución acuosa de amoníaco al 5 % en peso en el plazo de 10 minutos con flujo de cantidades constante. A continuación la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente, y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

35 Z1 (mezcla homogénea de):

75,0 g	de agua desionizada
3,0 g	de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio al 15 %
6,8 g	de metacrilato de glicidilo
38,25 g	de acrilato de n-butilo

90,0 g de metacrilato de metilo

Z2 (mezcla homogénea de):

186,1 g de agua desionizada
 6,0 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio al 15 %
 221,4 g de acrilato de n-butilo
 93,6 g de metacrilato de metilo

5 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,4 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 79 nm. La absorción de agua de una película de dispersión, que pudo obtenerse vertiendo la dispersión en una placa de caucho y secando a temperatura ambiente durante 7 días se encontraba al 5,3 % después de 24 h y al 7,3 % después de 48 h. La pérdida por lavado de esta película se encontraba al 0,05 %. La pérdida por lavado de esta película en tolueno se encontraba al 97,0 % después de 24 h.

10 Ejemplo 8 (Dispersión D8)

740 g de la dispersión acuosa de polímero D7 obtenida de acuerdo con el Ejemplo 7 se mezclaron con 12,37 g de una solución acuosa de tetraborato de di-sodio al 5 % en peso a temperatura ambiente.

15 La absorción de agua de una película de dispersión, que pudo obtenerse vertiendo la dispersión en una placa de caucho y secando a temperatura ambiente durante 7 días se encontraba al 5,6 % después de 24 h y al 7,6 % después de 48 h. La pérdida por lavado de esta película se encontraba al 0,10 %. La pérdida por lavado de esta película en tolueno se encontraba al 89,2 % después de 24 h.

Ejemplo de preparación 9 (Dispersión D9)

20 La preparación de la dispersión de polímero tuvo lugar de manera análoga a las instrucciones del Ejemplo 7 con la diferencia de que adicionalmente se dispusieron previamente 0,9 g de tetraborato de di-sodio y en la alimentación 2 se utilizaron 187,3 g de agua desionizada.

25 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 77 nm. La absorción de agua de una película de dispersión, que pudo obtenerse vertiendo la dispersión en una placa de caucho y secando a temperatura ambiente durante 7 días se encontraba al 7,2 % después de 24 h y al 9,7 % después de 48 h. La pérdida por lavado de esta película se encontraba al 0,12 %. La pérdida por lavado de esta película en tolueno se encontraba sólo al 8,0 % después de 24 h.

Ejemplo comparativo 1 (Dispersión VD1)

30 La preparación tuvo lugar tal como se describe para el Ejemplo 1. En cambio se usaron 12,0 g de ácido metacrílico, 336 g de metacrilato de metilo, 202 g de acrilato de n-butilo y en lugar de la mezcla de 1-metacrilamido-2-D-gluconilaminoetano y ácido metacrílico se usaron 49,8 g de monoacrilato de butanodiol.

35 Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 51,1 % en peso, un valor de pH de 8,3 y un tamaño de partícula medio de 122 nm (determinado por medio de HPPS). El porcentaje de gel en THF se encontraba al 80 % y la absorción de THF ascendió al 1500 %. La dureza al péndulo era de 41 s. El módulo de memoria determinado a través de DMTA ascendió a $20,1 \times 10^5$ Pa (60 °C), $4,91 \times 10^5$ Pa (100 °C), $1,87 \times 10^5$ Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 26 °C.

Ejemplo comparativo 2 (Dispersión VD2)

A 200 g de la dispersión de polímero del Ejemplo comparativo 1 se añadieron 10,8 g de una solución acuosa de tetraborato de di-sodio decahidratado (contenido en sólidos del 5 % en peso) y se mezcló adecuadamente.

40 El porcentaje de gel en THF se encontraba al 82 % y la absorción de THF asciende a 2200 %. La dureza al péndulo era de 41 s. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a $29,5 \times 10^5$ Pa (60 °C), $5,95 \times 10^5$ Pa (100 °C), $3,03 \times 10^5$ Pa (150 °C), la T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 30 °C.

Ejemplo comparativo 3 (Dispersión VD3)

45 La preparación tuvo lugar tal como se describe para el Ejemplo 5. En la alimentación Z3 se usaron en lugar de los 25 g de acrilato de glicósido 25 g de metacrilato de 2-hidroxietilo.

Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 44,3 % en peso, un valor de pH de 6,4 y un tamaño de partícula medio de 105 nm (dispersión de luz dinámica). El porcentaje de gel en tolueno se encontraba al

6 %. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a 7×10^5 Pa (60 °C), 2×10^5 Pa (100 °C), $< 1 \times 10^4$ Pa (150 °C)*, la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 17°C. La viscosidad según Brookfield ascendió a 100 mPa·s. *Valor por debajo del límite de medición de 10^4 Pa.

5 Ejemplo comparativo 4 (Dispersión VD4)

100 g de la dispersión de polímero del Ejemplo comparativo 3 se mezclaron con 0,8 g de una solución de octaborato de sodio al 10 % en peso (correspondiente a una relación en moles de OH con respecto a boro de 10:1)

10 Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en sólidos del 44,2 % en peso, un valor de pH de 8,4 y un tamaño de partícula medio de 103 nm (dispersión de luz dinámica). El porcentaje de gel en tolueno se encontraba al 7 %. El módulo de memoria determinado a través de análisis de DMTA ascendió a 7×10^5 Pa (60 °C), 3×10^5 Pa (100 °C), 2×10^4 Pa (150 °C), la temperatura de transición vítrea T_g determinada a partir del máximo del módulo de pérdida se encontraba a 17 °C.

Ejemplo comparativo 5 (Dispersión VD5)

15 La preparación tuvo lugar de manera análoga a la preparación del Ejemplo 7 con la diferencia de que en la alimentación 1, en lugar de 6,8 g de metacrilato de glicidilo se utilizaron 12,6 g de metacrilato de hidroxietilo.

20 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,3 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 83 nm. La absorción de agua de una película de dispersión, que pudo obtenerse vertiendo la dispersión en una placa de caucho y secando a temperatura ambiente durante 7 días se encontraba al 5,6 % después de 24 h y al 7,5 % después de 48 h. La pérdida por lavado de esta película se encontraba al 0,09 %. La pérdida por lavado de esta película en tolueno se encontraba al 97,6 % después de 24 h.

Ejemplo comparativo 6 (Dispersión VD6)

De la dispersión acuosa de polímero obtenida de acuerdo con el Ejemplo comparativo 5 se mezclaron 740 g con 12,37 g de una solución acuosa de tetraborato de di-sodio decahidratado al 5 % a temperatura ambiente.

25 La absorción de agua de una película de dispersión, que pudo obtenerse vertiendo la dispersión en una placa de caucho y secando a temperatura ambiente durante 7 días se encontraba al 6,0 % después de 24 h y al 8,0 % después de 48 h. La pérdida por lavado de esta película se encontraba al 0,13 %. La pérdida por lavado de esta película en tolueno se encontraba al 95,1 % después de 24 h.

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de aglutinante, que contiene

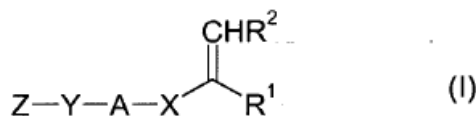
a) un polímero insoluble en agua P en forma de partículas de polímero dispersadas, que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M, en donde los monómeros M comprenden:

- 5 • del 90 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero M1 monoetilénicamente insaturado, neutro, poco soluble en agua; y
- del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero M2 monoetilénicamente insaturado, que se selecciona entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales, y monómeros monoetilénicamente insaturados, que portan un grupo funcional, que mediante hidrólisis pueden convertirse en dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales; y

b) ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico; seleccionándose el al menos un monómero M1 entre ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, ésteres de alcohol vinílico o de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas, de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀ y mezclas de los mismos.

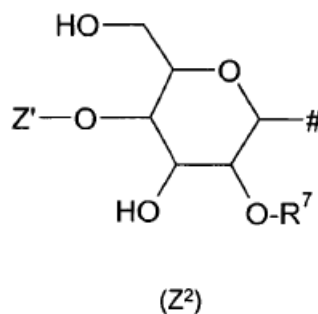
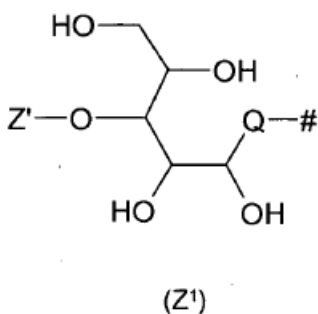
2. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales.

3. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con la reivindicación 2, en la que los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros de fórmula general I



en la que

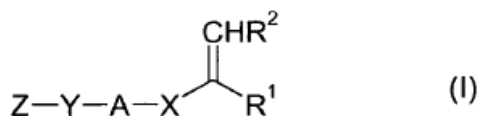
- 25 R¹ representa hidrógeno o metilo;
- R² representa hidrógeno o COOH;
- X representa O, NR³, CH₂O, CH₂NR³, C(=O)O o C(O)NR⁴, en los que el átomo de carbono en los 4 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹, en los que R³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o un grupo Z-Y-A y R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄;
- 30 A representa alquileo C₂-C₂₀ o un grupo -R⁵-O-[-R⁵-O-]_x-alquileo C₂-C₂₀, en el que R⁵ representa CH₂CH₂ o C₃H₆ y x representa un número entero de 0 a 20;
- Y representa un enlace químico, O o NR⁶, en el que R⁶ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄; o
- A-Y significa un enlace químico o CH₂; y
- Z representa un resto de fórmulas Z¹ o Z²;



en las que

- Q representa C(O) o CH₂
- Z' representa hidrógeno o un resto monosacárido u oligosacárido y
- R⁷ significa hidrógeno o metilo.

4. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los monómeros M comprenden al menos un monómero M3 monoetilénicamente insaturado con al menos un grupo carboxilato o amida de ácido carboxílico, en la que el monómero M3 se selecciona entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y las amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.
5. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los monómeros M comprenden adicionalmente al menos un monómero M4, que se selecciona entre ésteres hidroxi-alquílicos C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con polioxi-C₂-C₄-alquilen éteres y monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo urea.
6. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero insoluble en agua del componente a) puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa, por radicales.
7. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el diámetro de partícula medio de las partículas de polímero, determinado mediante dispersión de luz de acuerdo con la norma ISO 13321, se encuentra en el intervalo de 0,03 a 1,5 μm.
8. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente b) se selecciona entre ácido bórico y sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de amonio, de alquilamonio y de hidroxialquilamonio del ácido orto-bórico o del ácido oligo-bórico con hasta 20 átomos de boro.
9. Composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene el componente b) en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, con respecto al polímero insoluble en agua.
10. Composición sólida de aglutinante que contiene un polímero insoluble en agua, que está definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en forma de un polvo y ácido bórico y/o al menos una sal del ácido bórico.
11. Composición sólida de aglutinante, en forma de polvo, que puede obtenerse mediante secado de una de las composiciones acuosas de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Procedimiento para la preparación de una composición acuosa de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas
- A) preparación de una dispersión acuosa de un polímero insoluble en agua mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M; y
- B) adición de ácido bórico y/o al menos de una sal del ácido bórico a la dispersión de polímero obtenida en la etapa A) o durante su preparación.
13. Dispersión acuosa de polímero de un polímero insoluble en agua P, que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados M, en la que los monómeros M comprenden:
- del 90 al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado, neutro, poco soluble en agua M1, que se selecciona entre ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, ésteres de alcohol vinílico o de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, compuestos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀ y mezclas de los mismos; y
 - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que se selecciona entre monómeros monoetilénicamente insaturados, que presentan al menos dos grupos hidroxilo unidos a átomos de C vecinales.
14. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 13, en la que los monómeros M2 se seleccionan entre monómeros de fórmula general I



en la que

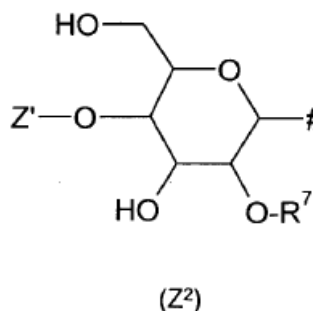
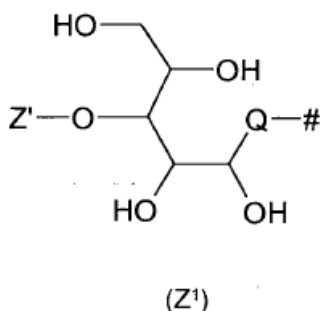
R¹ representa hidrógeno o metilo;
R² representa hidrógeno o COOH;

X representa O, NR³, CH₂O, CH₂NR³, C(=O)O o C(O)NR⁴, en los que el átomo de carbono en los 4 restos mencionados en último lugar está unido al átomo de carbono que porta R¹, en los que R³ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o un grupo Z-Y-A y R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₄;

5 A representa alquileo C₂-C₂₀ o un grupo -R⁵-O-[-R⁵-O-]_x-alquileo C₂-C₂₀, en el que R⁵ representa CH₂CH₂ o C₃H₆ y x representa un número entero de 0 a 20;

Y representa un enlace químico, O o NR⁶, en el que R⁶ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄; o A-Y significa un enlace químico o CH₂; y

Z representa un resto de fórmulas Z¹ o Z²;



10 en las que

Q representa C(O) o CH₂

Z' representa hidrógeno o un resto monosacárido u oligosacárido y

R⁷ significa hidrógeno o metilo.

15 15. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, en la que los monómeros M comprenden al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M3 con al menos un grupo carboxilato o amida de ácido carboxílico, en la que el monómero M3 se selecciona entre ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y las amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados.

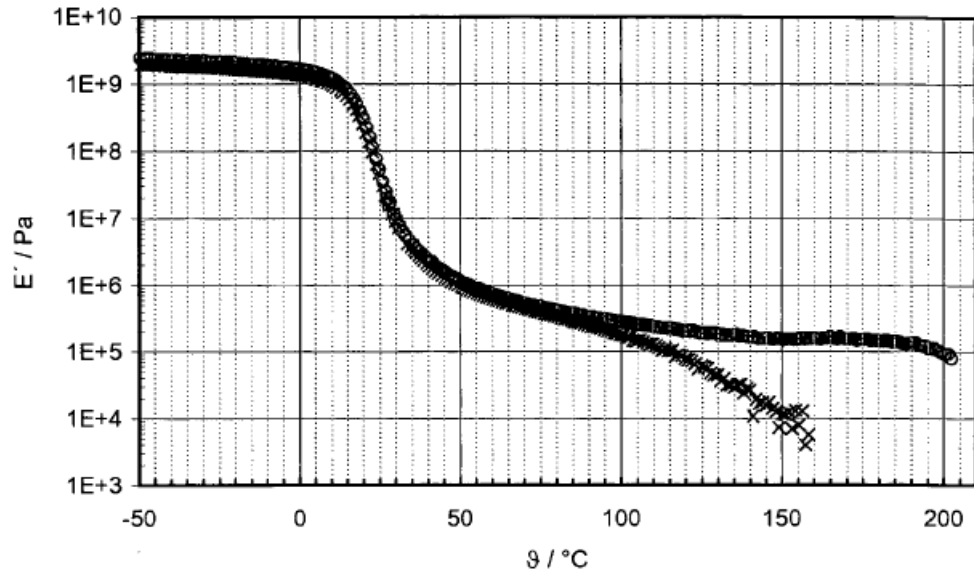
20 16. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, en la que los monómeros M comprenden adicionalmente al menos un monómero M4, que se selecciona entre ésteres hidroxi-alquílicos C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con polioxi-C₂-C₄-alquilen éteres y monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo urea.

25 17. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, en la que el diámetro de partícula medio de las partículas de polímero, determinado mediante dispersión de luz de acuerdo con la norma ISO 13321, se encuentra en el intervalo de 0,03 a 1,5 μm.

18. Uso de una composición de aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en agentes de recubrimiento, adhesivos, sellantes, en tintas de impresión, para la preparación de velos solidificados con polímero o para la modificación de aglutinantes inorgánicos, que fraguan de manera hidráulica.

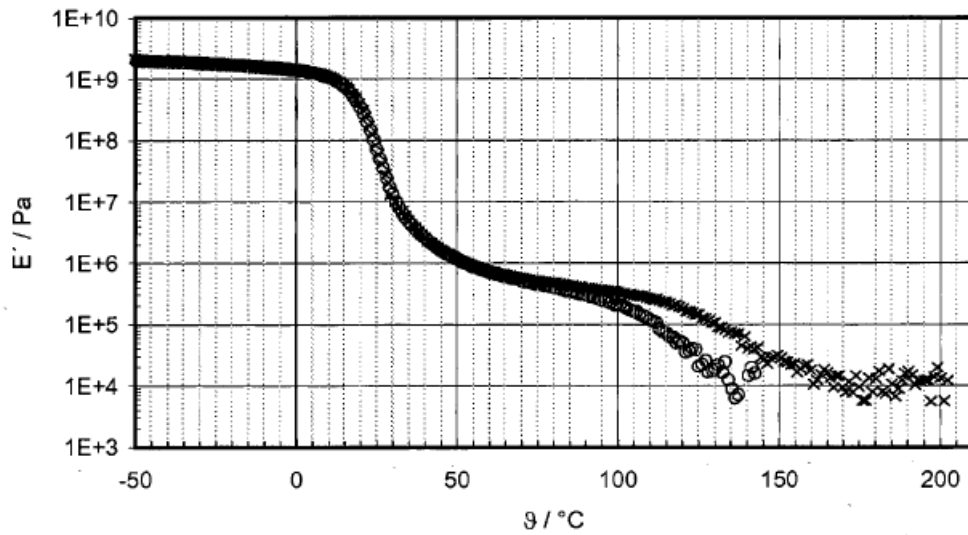
30

Figura 1:



x = Dispersión D5; o = Dispersión D6

Figura 2:



o = VD3; x = VD4