

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 554**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/02** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

**C08K 5/132** (2006.01)

**C09D 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11749195 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2611844**

54 Título: **Polímeros en emulsión acuosa, su preparación y uso**

30 Prioridad:

**01.09.2010 EP 10174912**

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

**24.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF;  
DERSCH, ROLF;  
ROLLER, SEBASTIAN y  
SCHULER, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 546 554 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

Polímeros en emulsión acuosa, su preparación y uso

Objeto de la presente invención son agentes de recubrimiento que contienen polímeros en emulsión acuosa que contienen

- 5 (A) monómeros A  
 (B) al menos un (met)acrilato con grupos laterales olefinicamente insaturados (monómeros B) así como  
 (C) al menos un fotoiniciador así como cargas inorgánicas.

Es así mismo objeto de la presente invención y el uso de las pinturas de acuerdo con la invención, en particular en pinturas de fachadas. Las pinturas, pueden estar a este respecto tanto libres de disolventes orgánicos, como  
 10 contener disolventes orgánicos. Una forma de realización adicional de la invención son agentes de recubrimiento, que contienen dispersiones de polímero de acuerdo con la invención con temperaturas de transición vítrea  $< 0^{\circ}\text{C}$  como aglutinante para recubrimientos elásticos, que cubren fisuras. Los recubrimientos a base de las pinturas descritas anteriormente se caracterizan por una resistencia a la suciedad mejorada.

Los recubrimientos en la zona exterior, por ejemplo en fachadas están expuestas al viento y al agua y, con el transcurso del tiempo, reciben partículas de suciedad del entorno. Los recubrimientos ensuciados de este modo pueden aún de todas formas proteger el sustrato, ya sea revoque o mampostería frente a las influencias de la intemperie. Sin embargo las pinturas de fachada se renuevan porque se han vuelto de color gris y de mal aspecto por la suciedad. Esto lleva a costes elevados para la conservación.

Si un recubrimiento en la zona exterior se ensucia rápida o lentamente depende de una pluralidad de factores, por un lado de contaminación del aire, las condiciones climáticas, etc., por otro lado de la rugosidad de los recubrimientos y de la interacción entre partículas de suciedad y superficie de recubrimiento. Un parámetro importante es a este respecto la dureza del polímero aglutinante. Los aglutinantes, que secan dando como resultado películas demasiado blandas o incluso pegajosas, se ensucian más rápidamente que aquellas con superficie dura. El problema del ensuciamiento se plantea por lo tanto especialmente en el caso de agentes de recubrimiento que contienen polímeros aglutinantes blandos, que son por ejemplo agentes de recubrimiento libres de disolvente, cuyos aglutinantes funden a temperaturas de procesamiento hasta ligeramente por encima de  $0^{\circ}\text{C}$  también formando una película, y agentes de recubrimiento para recubrimientos elásticos. Los recubrimientos elásticos se caracterizan por una gran cantidad de elasticidad. Éstos se usan para que los recubrimientos elásticos, también a bajas temperaturas ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) tengan una capacidad de cubrición de fisuras suficiente. Normalmente la temperatura de transición vítrea del polímero se ajusta a través de la composición de monómero a temperaturas por debajo de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Los polímeros con baja temperatura de transición vítrea tienen una tendencia intensificada al ensuciamiento. Esto puede impedirse mediante sistemas de reticulación que hacen al polímero más elástico y opcionalmente más duro (se aumenta la temperatura de transición vítrea). Es estado de la técnica por ejemplo una reticulación por sal metálica o reticulación UV. La adición posterior de iones calcio lleva a una reticulación, tal como se describe por B.G. Bufkin y J.R. Grawe en J. Coatings Tech., 1978 50(644), 83. Una desventaja podría ser una sensibilidad al agua elevada. La reticulación UV y/o reticulación con la luz del sol se consigue mediante adición de benzofenona y/o sus derivados, tal como se describe en los documentos US 3.320.198, EP 100 00, EP 522 789, EP 1 147 139. El documento EP 1 845 142 describe la adición de un fotoiniciador a dispersiones que contienen AAEM.

Otras posibilidades para obtener una alta elasticidad y una buena permeabilidad al vapor de agua es el uso de siliconas, tal como se describen por ejemplo en el documento US 5.066.520. El uso de fluoroacrilatos lleva a recubrimientos muy hidrófobos, que pueden así mismo rechazar la suciedad (documento EP 890 621).

Era objetivo de la presente invención el desarrollo de una pintura que contiene una dispersión acuosa que es adecuada, en particular, para agentes de recubrimiento elásticos y en el recubrimiento se garantiza una elasticidad y resistencia al agua suficientes con, al mismo tiempo, elevada resistencia a la suciedad y permeabilidad al vapor de agua.  
 45

Sorprendentemente, las pinturas que contienen polímeros en emulsión acuosa que contienen

- (A) monómeros A  
 (B) al menos un (met)acrilato con grupos laterales olefinicamente insaturados (monómeros B) así como  
 (C) al menos un fotoiniciador (componente C), así como cargas inorgánicas

50 se caracterizan por una alta resistencia a la suciedad, sin influir esencialmente en conjunto a la extensión de película.

Si no se indican otros datos, entonces en el contexto de la presente invención son válidas las siguientes definiciones generales:

55 alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono. Éstos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo.

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> representa un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de ello son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, 2-propilheptilo, 4-metil-2-propilhexilo, undecilo, dodecilo y sus isómeros constitucionales.

- 5 Alquilaril C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>- representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que es tal como se definió anteriormente, estando sustituido un átomo de hidrógeno por un grupo arilo. Ejemplos son bencilo, fenetilo y similares.

Por un grupo amino primario se entiende un resto -NH<sub>2</sub>.

- 10 Las exposiciones realizadas a continuación con respecto a configuraciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular con respecto a los monómeros usados de acuerdo con la invención y componentes de reacción adicionales y con respecto a los polímeros que pueden obtenerse con el procedimiento así como con respecto a su uso son válidas tanto individualmente como en particular en cualquier combinación concebible.

- 15 Los polímeros en emulsión acuosa son comunes para el experto y se producen por ejemplo en forma de una dispersión acuosa de polímero mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados. Este procedimiento se ha descrito previamente y es por lo tanto suficientemente conocido por el experto [véase por ejemplo Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2ª Edición, volumen 1, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Benn, Ltd., Londres, 1972; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, Springer-Verlag, Berlín, 1969 y el documento de patente DE-A 40 03 422]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales tiene lugar habitualmente de tal manera que se distribuyen los monómeros etilénicamente insaturados, por regla general con el uso conjunto de agentes auxiliares de dispersión, tal como emulsionantes y/o coloides protectores, en medio acuoso de manera dispersada y se polimerizan por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua.
- 25 Con frecuencia, en el caso de las dispersiones acuosas de polímero obtenidas se reducen los contenidos residuales en monómeros etilénicamente insaturados sin reaccionar mediante procedimientos químicos y/o físicos así mismo conocidos por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115], se ajusta el contenido en sólido de polímero mediante dilución o concentración a un valor deseado o se añaden a la dispersión acuosa de polímero aditivos habituales adicionales, tal como por ejemplo aditivos bactericidas, modificadores de la espuma o de la viscosidad.
- 30

- Además de estas denominadas dispersiones acuosas de polímero primarias, el experto conoce también las denominadas dispersiones acuosas de polímero secundarias. Entre estos se entienden aquellas dispersiones acuosas de polímero en cuya preparación se genera el polímero además del medio acuoso de dispersión, por ejemplo se encuentran en disolución de un disolvente no acuoso adecuado. La solución se transfiere a continuación al medio acuoso de dispersión y se separa con dispersión el disolvente, por regla general, de manera destilativa.
- 35

Preferentemente se usan en cambio dispersiones acuosas primarias.

- De acuerdo con la invención, en el contexto del presente procedimiento se usan conjuntamente agentes de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa tanto las gotas de monómero, tal como también las partículas de polímero formadas en medio acuoso y así garantizan la estabilidad de la dispersión acuosa de polímero generada. Como agentes de dispersión se tienen en cuenta tanto los coloides protectores como también emulsionantes usados habitualmente para la realización de polimerización en emulsión acuosa por radicales.
- 40

- Coloides protectores adecuados son por ejemplo copolímeros que contienen poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos), derivados de gelatina o ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metal alcalino pero también homopolímeros y copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que portan grupos amina, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas. Una descripción extensa de coloides protectores adecuados adicionales se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.
- 45
- 50

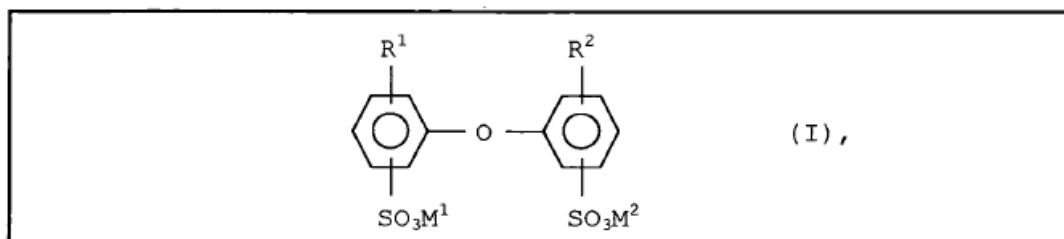
- Naturalmente pueden usarse también mezclas de coloides protectores y/o emulsionantes. Pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que en caso de duda puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. En general, emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Igualmente, es válido también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos, en la mayoría de los casos, ya no son compatibles entre sí. Una visión general de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare
- 55

Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

De acuerdo con la invención, como agentes de dispersión se usan preferentemente sin embargo exclusivamente emulsionantes.

- 5 Emulsionantes no iónicos corrientes son por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). Ejemplos de ello son las marcas Lutensol<sup>®</sup> A (etoxilados de alcohol graso C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol<sup>®</sup> AO (etoxilados de oxoalcohol C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol<sup>®</sup> AT (etoxilados de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol<sup>®</sup> ON (etoxilados de oxoalcohol C<sub>10</sub>, grado de OE: 3 a 11) y las marcas Lutensol<sup>®</sup> TO (etoxilados de oxoalcohol C<sub>13</sub>, grado de OE: 3 a 20) de la empresa BASF SE.
- 10 Emulsionantes aniónicos habituales son por ejemplo sales de metal alcalino y amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de alquifenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

Como emulsionantes aniónicos adicionales han resultado adecuados así mismo compuestos de fórmula general (I)



- 15 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan átomos de H o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y no son al mismo tiempo átomos de H, y M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> no son ambos al mismo tiempo átomos de H. M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos (I), en los que M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> es sodio, R<sup>1</sup> es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>2</sup> es un átomo de H o R<sup>1</sup>. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos (I) son en general conocidos, por ejemplo del documento USA 4.269.749, y pueden obtenerse en el mercado.
- 20

- 25 Emulsionantes catiónicos activos adecuados son por regla general, sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, sales de alcanolamónio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de aminóxidos, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que presentan un resto alquilo, alquilarilo C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub> o resto heterocíclico. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamónio o el sulfato correspondiente, los sulfatos o acetatos de los distintos éster de ácido 2-(N,N,N-trimetilamónio)etilparafínico, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamónio, sulfato de N,N-diestearil-N,N-dimetilamónio así como el tensioactivo Gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato de sebo-alkil-N-metilamónio etoxilado y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol<sup>®</sup> AC de la empresa BASF SE, aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno). Numerosos ejemplos adicionales se encuentran en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es favorable cuando los contragrupos aniónicos son lo menos nucleófilos posible, tal como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, tal como por ejemplo acetato, trifluoroacetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, tal como por ejemplo metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-toluenosulfonato, además tetrafluoroborato, borato de tetrafenilo, borato de tetrakis(pentafluorofenilo), borato de tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenilo], hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.
- 30
- 35
- 40

Los emulsionantes usados preferentemente como agentes de dispersión se usan de manera ventajosa en una cantidad total  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,1$  y  $\leq 5$  % en peso, en particular  $\geq 0,5$  y  $\leq 4$  % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total.

- 45 La cantidad total de los coloides protectores usados como agentes de dispersión adicionalmente o en lugar de las emulsionantes asciende con frecuencia a  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso y con frecuencia  $\geq 0,2$  y  $\leq 7$  % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total.

Preferentemente se usan sin embargo emulsionantes aniónicos y/o no iónicos como agentes de dispersión.

Si el tamaño de partícula de las partículas de polímero que van a producirse por medio de la polimerización en

emulsión acuosa iniciada por radicales debe ajustarse de manera dirigida, entonces se usa por regla general una denominada semilla de polímero, que se produjo o bien previamente con otros monómeros por separado (semilla extraña de polímero) o que se generan mediante polimerización parcial de los monómeros que van a polimerizarse "in situ".

5 La preparación de una dispersión acuosa de polímero con el uso de una semilla de polímero *in situ* es corriente para el experto (véanse por ejemplo los documentos DE-A 19609509, EP-A 690882, EP-A 710680, EP-A 1125949, EP-A 1294816, EP-A 1614732, WO-A 03/29300) y tiene lugar por regla general de tal manera que antes de la verdadera polimerización en emulsión se dispone previamente una pequeña cantidad parcial de la mezcla de monómero usada para la polimerización en emulsión en el medio acuoso de polimerización y se polimeriza por radicales en presencia  
10 de una gran cantidad de emulsionante.

El tamaño de partícula de los polímeros en emulsión de acuerdo con la invención se ajusta preferentemente con ayuda de una semilla extraña de polímero.

15 La iniciación de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales tiene lugar por medio del iniciador de polimerización por radicales (iniciador de radicales). Puede tratarse a este respecto en principio tanto de peróxidos como de azocompuestos. Naturalmente se tienen en cuenta también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tal como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tal como las sales de mono- o di-metal alcalino o sales de amonio del ácido peroxodisulfúrico, tal como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, mono- y di-potasio o sales de amonio o peróxidos orgánicos, tal como alquilhidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tal como peróxido de di-terc-butilo o peróxido de di-cumilo. Como azocompuesto se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente oxidante para sistemas de iniciador redox se tienen en cuenta esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tal como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo formaldehidosulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, en especial sales de potasio ácidos sulfínicos alifáticos y hidrogenosulfuros de metal alcalino, tal como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tal como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), enodios, tal como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tal como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general la cantidad del iniciador de radicales usado, con respecto a la cantidad de monómero total, asciende a del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso y en particular preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso.

25 La cantidad total del iniciador de radicales puede disponerse previamente antes del inicio de la reacción de polimerización en el medio acuoso de polimerización. En cambio, es también posible disponer previamente opcionalmente sólo una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio acuoso de polimerización antes del inicio en el medio acuoso de polimerización antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces añadir en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales de acuerdo con la invención la cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante de acuerdo con el consumo de manera discontinua en  
40 una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas constantes o variables.

Por el inicio de la reacción de polimerización se entiende el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio acuoso de polimerización después de la formación de radicales del iniciador de radicales. A este respecto el inicio de la reacción de polimerización puede tener lugar mediante adición de iniciadores de radicales al medio acuoso de polimerización en el recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Sin embargo, es también posible que una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales se añada al medio acuoso de polimerización que contienen los monómeros A y B dispuestos previamente en el recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura y, después se ajusten en el medio acuoso de polimerización condiciones de polimerización. Por condiciones de polimerización se entienden a este respecto en general aquellas  
45 temperaturas y presiones bajo las que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales transcurre con suficiente velocidad de polimerización. Éstas dependen en particular del iniciador de radicales usado. De manera ventajosa el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, temperatura de polimerización y presión de polimerización se seleccionan de modo que siempre se encuentren disponibles suficientes radicales iniciadores, para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

55 Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención se tiene en cuenta todo el intervalo de 0 a 170 °C. A este respecto se emplean por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, con frecuencia de 60 a 110 °C y frecuentemente de 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una presión menor, igual o superior a 1 atm (presión atmosférica), de modo que la temperatura de polimerización puede superar 100 °C y puede ascender hasta 170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros volátiles, tal como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo a presión elevada. A este respecto, la presión puede adoptar valores de 0,12, 0,15, 0,2, 0,5, 1, 1,5 MPa (1,2,  
60

1,5, 2, 5, 10, 15 bar) (de presión absoluta) o valores aún más altos. Si se llevan a cabo polimerizaciones en emulsión a subpresión, se ajustan presiones de 95 kPa (950 mbar), con frecuencia de 90 kPa (900 mbar) y frecuentemente de 85 kPa (850 mbar) (de presión absoluta). De manera ventajosa la polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención se lleva a cabo a 1 atm con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio acuoso de reacción puede comprender en principio también en menores cantidades ( $\leq 5\%$  en peso) disolventes orgánicos solubles en agua, tal como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona etc. Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin embargo en ausencia de tales disolventes.

Además de los componentes mencionados anteriormente pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención opcionalmente también compuestos de transferencia de cadena de radicales, para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros accesibles mediante la polimerización. A este respecto se usan esencialmente compuestos halógeno alifáticos y/o aralifáticos, tal como por ejemplo cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetraclorocarbono, tetrabromocarbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, tal como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, tal como por ejemplo etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, tal como por ejemplo 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tal como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los compuestos de azufre adicionales descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tal como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, tal como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, tal como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, tal como por ejemplo tolueno. En cambio, es también posible usar mezclas de compuestos de transferencia de cadena de radicales mencionados anteriormente no perturbadores.

La cantidad total de compuestos de transferencia de cadena de radicales usada opcionalmente en el procedimiento de acuerdo con la invención, con respecto a la cantidad de monómero total, es por regla general  $\leq 5\%$  en peso, frecuentemente  $\leq 3\%$  en peso y con frecuencia  $\leq 1\%$  en peso.

Con frecuencia es favorable cuando se alimenta una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales opcionalmente usado al medio acuoso de polimerización antes del inicio de la polimerización en emulsión por radicales. En particular es favorable sin embargo, cuando una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales opcionalmente usado se alimenta al medio acuoso de polimerización junto con los monómeros A a B en las condiciones de polimerización.

La dosificación de la cantidad residual opcionalmente restante de los monómeros A a B puede tener lugar de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de masas constantes o variables. Preferentemente la dosificación de los monómeros A a B tiene lugar de manera continua con flujos de masas constantes.

También pueden dosificarse las cantidades residuales de los monómeros A a B en corrientes individuales o como mezcla de monómeros. Preferentemente la dosificación de la cantidad residual opcionalmente restante de los monómeros A a B tiene lugar como mezcla de monómeros, en particular de manera ventajosa en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Es esencial que de acuerdo con la invención estarán abarcadas también variantes de procedimiento, en las que las composiciones de los monómeros A y/o B respectivos varían, por ejemplo en un modo de proceder en gradiente o escalonado conocido por el experto.

De manera especialmente ventajosa el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar de tal manera que los monómeros A a B se hacen reaccionar hasta una conversión de  $\geq 95\%$  en peso, de manera ventajosa  $\geq 98\%$  en peso y en particular de manera ventajosa  $\geq 99\%$  en peso. Con frecuencia es ventajoso cuando la dispersión acuosa de polímero obtenida tras concluir la etapa de polimerización 2 se somete a un tratamiento posterior para la reducción del contenido en monómero residual. A este respecto el tratamiento posterior tiene lugar o bien de manera química, por ejemplo mediante compleción de la reacción de polimerización mediante el uso de un sistema de iniciador de radicales más efectivo (denominada polimerización posterior) y/o de manera química, por ejemplo mediante separación de la dispersión acuosa de polímero con vapor de agua o gas inerte. Procedimientos químicos y/o físicos correspondientes son conocidos por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115]. A este respecto, la combinación de químico y físico es conocido por el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115]. A este respecto la

combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que además de los monómeros etilénicamente insaturados sin reaccionar, también se eliminan constituyentes orgánicos volátiles perturbadores (los denominados VOC [*volatile organic compounds*]) de la dispersión acuosa de polímero.

5 Mediante la variación dirigida del tipo y la cantidad de los monómeros A y B es posible para el experto de acuerdo con la invención producir dispersiones acuosas de polímero cuyos polímeros que presenten una temperatura de transición vítrea o un punto de fusión en el intervalo de -60 a 270 °C. Naturalmente pueden producirse también polímeros escalonados o de múltiples fases con varias temperaturas de transición vítrea.

De acuerdo con la invención se usan aquellos polímeros en emulsión presentes en dispersión acuosa, que como monómeros A contienen al menos un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, que se selecciona preferentemente de ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituidos, vinil éteres, monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y/o mezclas de los mismos.

Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son (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 propilheptilo, (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 estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

Se prefieren como compuestos aromáticos de vinilo estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno y se prefiere especialmente estireno.

Ésteres adecuados de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> son por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y mezclas de los mismos.

Nitrilos etilénicamente insaturados adecuados son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

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.

Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos adecuados o sus derivados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -clororacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, los hemiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente de 4 a 6 átomos de C, por ejemplo éster monometílico de ácido maleico, 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-metilpropanosulfónico. Ácidos estirenosulfónicos adecuados y derivados de los mismos son ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metal alcalinotérreo o sales de metal alcalino de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio. Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros que contienen fósforo son por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Son adecuados además los monoésteres y diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, en especial los monoésteres. Son adecuados además diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico que están esterificados una vez con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente una vez con un alcohol distinto del mismo, por ejemplo un alcohol. (Met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados para estos ésteres son los mencionados a continuación como monómeros separados, en particular (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Monómeros de éster de dihidrogenofosfato correspondientes comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tal como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. Son adecuados

también los ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tal como  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$  y  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(O)(OH)_2$ , en las que n representa 1 a 50. Además son adecuados crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros que contienen grupos fósforo adecuados se describen en el documento WO 99/25780 y el documento US 4.733.005, a los que se hace referencia en el presente documento.

Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_{2-30}$  son por ejemplo 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, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, etc.

Amidas primarias adecuadas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquil- y N,N-dialquilo son amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, 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-cerotinil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida.

N-vinil-lactamas adecuadas y sus derivados son por ejemplo N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinil-5-metil-2-pirrolidona, N-vinil-5-etil-2-pirrolidona, N-vinil-6-metil-2-piperidona, N-vinil-6-etil-2-piperidona, N-vinil-7-metil-2-caprolactama, N-vinil-7-etil-2-caprolactama, etc.

Compuestos adecuados de N-vinilamida de cadena abierta son por ejemplo N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinilpropionamida, N-vinil-N-metilpropionamida y N-vinilbutiramida.

Ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo.

Amidas adecuadas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario son N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc.

Monómeros A adecuados son además N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición de ácido y productos de cuaternización. Alquilo representa a este respecto preferentemente alquilo  $C_{1-24}$ . Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, tal como por ejemplo los cloruros y bromuros.

Monómeros A adecuados son además heterociclos de nitrógeno vinil- y alil-sustituidos, tal como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil- y alil-sustituidos, tal como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de los mismos.

Monoolefinas  $C_2-C_8$  adecuadas e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados son por ejemplo etileno, propileno, isobutileno, isopreno, butadieno, etc.

Monómeros que presentan grupos urea A adecuados son por ejemplo N-vinil- o N-alilurea o derivados del imidazolidin-2-ona. Entre ellos figuran N-vinil- y N-alilimidazolidin-2-ona, N-viniloxietilimidazolidin-2-ona, N-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona.

Monómeros que presentan grupos urea preferidos son N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. Se prefiere especialmente N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA).

Así como monómeros de reticulación, por ejemplo monómeros que portan grupos ceto o aldehído tal como por ejemplo (met)acroleína, diacetonaacrilamida (DAAM), metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), que pueden combinarse con dihidrazida de ácido adípico (ADDH) o diaminas, así mismo monómeros que portan grupos epóxido tal como por ejemplo metacrilato de glicidilo (GMA) o compuestos diolefinicamente insaturados tal como por ejemplo (met)acrilato de alilo (AMA), diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol.

Los monómeros A mencionados anteriormente pueden usarse individualmente, en forma de mezclas dentro de una



clase de monómero o en forma de mezclas de distintas clases de monómero.

De acuerdo con la invención se usan preferentemente aquellos polímeros en emulsión que, además de los monómeros A, contienen los monómeros B en cantidades del 0,1 al 30 % en peso y el componente C, que contienen al menos un fotoiniciador en cantidades del 0,01 al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de los monómeros.

De acuerdo con la invención se usan preferentemente aquellos polímeros en emulsión presentes en dispersión acuosa, cuya temperatura de transición vítrea asciende a  $\leq 100$  °C, en particular  $\leq 60$  °C, preferentemente  $> -50$  °C y  $\leq 30$  °C, especialmente  $\leq 10$  °C y de manera ventajosa  $\geq -40$  °C y  $\leq 0$  °C. Con la temperatura de transición vítrea (Tg), quiere decirse el valor límite de la temperatura de transición vítrea al que se dirige ésta de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, volumen 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea se determina de acuerdo con el procedimiento de DSC (differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición del punto medio, norma DIN 53 765).

En el caso de una polimerización escalonada o en gradiente, los polímeros en emulsión tienen naturalmente también varias temperaturas de transición vítrea.

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

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

en la que  $x_1, x_2, \dots x_n$  significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y  $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$  significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos en cada caso sólo a partir de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de Tg para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se exponen por ejemplo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A21, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, New York, 1966; 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989.

El diámetro medio de los polímeros en emulsión presentes en dispersión acuosa (partículas de polímero) se encuentra por regla general en el intervalo de 10 a 1000 nm, frecuentemente de 50 a 500 nm o de 80 a 300 nm. La distribución del tamaño de partícula puede ser monomodal o multimodal. En el caso de una distribución del tamaño de partícula bimodal, el componente de partículas finas tiene diámetros de partícula de preferentemente 50 a 150 nm, el de partículas gruesas de preferentemente 200 a 500 nm. Además, los contenidos en sólidos de las dispersiones acuosas que pueden usarse de acuerdo con la invención de polímeros en emulsión ascienden por regla general a  $\geq 10$  y  $\leq 70$  % en peso, de manera ventajosa  $\geq 30$  y  $\leq 70$  % en peso y en particular de manera ventajosa  $\geq 40$  y  $\leq 65$  % en peso.

El contenido en sólidos se determina en general secándose una cantidad definida de la dispersión acuosa de polímero (aproximadamente 1 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm a 140 °C en una estufa de secado hasta peso constante. Se llevaron a cabo dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de los dos resultados de medición respectivos.

El tamaño de partícula de las partículas de polímero se determinó mediante difusión de luz dinámica en una dispersión al 0,01 % en peso a 23°C por medio de un High Performance Particle Sizer (HPPS) de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indicó la evaluación acumulativa (*cumulant z-average*) de la función de autocorrelación medida.

Los monómeros B usados son en sí conocidos por el experto y se describen por ejemplo en los documentos WO 2009/047234 y WO 2009/146995, a cuya divulgación se hace referencia en su totalidad.

De acuerdo con una configuración particular de la presente invención, los monómeros B pueden presentar un índice de yodo en el intervalo de 50 a 300 g de yodo / 100 g, de manera especialmente preferente en el intervalo de 50 a 200 g de yodo / 100 g, de manera especialmente preferente de 50 a g de yodo / 100 g, de manera muy especialmente preferente de 80 a 150 g de yodo / 100 g de monómero.

El índice de yodo se determinó según Kaufmann, DGF-Einheitsmethoden (procedimientos unitarios DGF) C-V 11 b (2002).

La notación (met)acrilato representa restos acrilato y metacrilato, prefiriéndose restos metacrilato. Monómeros B especialmente preferidos son amida del ácido metacrilatoiloxi-2-etil-oleico, amida del ácido metacrilatoiloxi-2-etil-linoleico y/o amida del ácido metacrilatoiloxi-2-etil-linolénico, así como éster de ácido metacrilatoiloxi-2-hidroxipropil-linoleico y éster de ácido metacrilatoiloxi-2-hidroxipropiloleico.

La reacción de los metacrilatos de los monómeros B tiene lugar preferentemente con ácidos grasos adecuados.

Entre los (met)acrilatos de acuerdo con la invención preferidos figuran en particular (met)acrilato de octadecanodienilo, (met)acrilato de octadecanotrienilo, (met)acrilato de hexadecenilo, (met)acrilato de octadecenilo y (met)acrilato de hexadecanodienilo.

- 5 Además, los (met)acrilatos, que en el resto alquilo pueden presentar al menos un doble enlace y de 8 a 40 átomos de carbono, también pueden obtenerse mediante reacción de ácidos grasos insaturados con (met)acrilatos, que presentan grupos reactivos en el resto alcohol. Entre los grupos reactivos figuran en particular grupos hidroxilo así como grupos epóxido. De manera correspondiente pueden usarse por ejemplo también (met)acrilatos de hidroxilalquilo, tal como (met)acrilato de 3-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-decanodiol; o (met)acrilatos que contienen grupos epóxido, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo como eductos para la preparación de los (met)acrilatos mencionados anteriormente.

- 15 Ácidos grasos adecuados para la reacción con los (met)acrilatos mencionados anteriormente pueden obtenerse comercialmente repetidas veces y se obtienen a partir de fuentes naturales. Entre estos figuran entre otros ácido undecilénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido vaccénico, ácido icosénico, ácido cetoleico, ácido erucácico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y/o ácido cervónico.

- 20 Entre los (met)acrilatos muy especialmente preferidos figuran en particular éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-linoleico, éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-linolénico y éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-oleico.

La reacción de los ácidos grasos insaturados con (met)acrilatos que presentan grupos reactivos en el resto alcohol, es en sí conocida y se explica por ejemplo en los documentos DE-A-41 05 134, DE-A-25 13 516, DE-A-26 38 544 y US 5.750.751.

- 25 Los (met)acrilatos explicados anteriormente con al menos un doble enlace pueden usarse individualmente o como mezcla de dos o más (met)acrilatos.

- Pueden conseguirse ventajas en particular con segmentos de (met)acrilato que comprenden al menos el 5, preferentemente al menos el 10 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 15 % en peso de unidades, que se derivan de éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-oleico, con respecto al peso de las unidades, que se derivan de (met)acrilatos, que presentan en el resto alquilo al menos un doble enlace y de 8 a 40 átomos de carbono. Preferentemente el polímero presenta del 15 % en peso al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso de unidades que se derivan de éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-oleico, con respecto al peso de las unidades, que se derivan de (met)acrilatos, que presentan en el resto alquilo al menos un doble enlace y de 8 a 40 átomos de carbono.

- 35 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se prefieren segmentos de (met)acrilato que comprenden al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso y de manera muy especialmente preferente al menos el 50 % en peso de unidades que se derivan de éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-linoleico, con respecto al peso de las unidades que se derivan de (met)acrilatos, que presentan en el resto alquilo al menos un doble enlace y de 8 a 40 átomos de carbono. Preferentemente el segmento de (met)acrilato presenta del 45 % en peso al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 55 al 70 % en peso de unidades que se derivan de éster de ácido (met)acrilatoiloxi-2-hidroxiopropil-linoleico, con respecto al peso de las unidades, que se derivan de (met)acrilatos, que presentan en el resto alquilo al menos un doble enlace y de 8 a 40 átomos de carbono.

Los monómeros B se usan en cantidades del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,5 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros.

- 45 El componente C, el al menos un fotoiniciador, puede tanto añadirse por polimerización como añadirse después de la verdadera polimerización en emulsión. Si se añade después de la verdadera polimerización en emulsión, se agita a continuación hasta que el al menos un fotoiniciador está distribuido de manera homogénea. En el caso de un sólido es frecuentemente ventajoso añadir el al menos un fotoiniciador en el calor, es decir a temperaturas por encima del punto de fusión. Hay también por ejemplo derivados de benzofenona en forma líquida. Éstos pueden añadirse de manera sencilla a la dispersión de polímero y mezclarse agitando. Un ejemplo de un derivado de este tipo es Esacure<sup>®</sup> TZM de la empresa Lehmann & Voss & Co., Alemania. Para el caso de que el al menos un fotoiniciador disponga de dobles enlaces capaces de copolimerización, éste puede dosificarse también durante la polimerización. Esto puede tener lugar en una alimentación separada o junto con los monómeros A y/o B. Preferentemente el fotoiniciador copolimerizable se añade con los monómeros A y B.

- 55 Entre los componentes C, el al menos un fotoiniciador se entiende por ejemplo benzofenona o acetofenona o derivados con estructuras parciales de benzofenona o acetofenona, por ejemplo benzofenonas sustituidas, tal como 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, tioxantonas, por ejemplo isopropiltioxantona, o derivados de

benzofenona o acetofenona olefínicamente insaturados, por ejemplo con resto (met)acrilato tal como (met)acriloxietoxibenzofenona o con grupo vinilo tal como 4-viniloxibenzofenona o mezclas de estos materiales, tal como por ejemplo 4-metilbenzofenona y 2,4,6-trimetilbenzofenona. Otros fotoiniciadores que se tienen en cuenta se describen en el documento EP 417 568, página 3, línea 39 hasta página 7, línea 51 y se hace referencia de forma explícita a esta divulgación.

Los polímeros en emulsión contenidos en las pinturas de acuerdo con la invención disponen de cadenas laterales (poli) olefínicamente insaturadas, y por lo tanto pueden reticularse de forma oxidativa de manera similar a por ejemplo las resinas alquídicas con ayuda de las denominadas sustancias secantes (desecantes). En el caso de las sustancias secantes se trata de compuestos de metal con, en la mayoría de los casos, compuestos de Co o Mn, ocasionalmente también compuestos de Fe como componente activo, que catalizan la reacción de las cadenas de alquilo (poli) olefínicamente insaturadas con el oxígeno del aire (véase U. Poth, Polyester und Alkydharze, página 183 y siguientes). Sorprendentemente la adición de sustancias secantes a las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención no repercute en la contaminación de las películas de recubrimiento producidas a partir de las mismas. Preferentemente, en las dispersiones de polímero o en las pinturas a base de las mismas no se usa por lo tanto ninguna sustancia secante.

Es objeto de la presente invención también el uso de las pinturas, preferentemente en pinturas de fachadas que contienen las dispersiones acuosas de polímero como aglutinante.

Esto incluye también agentes de recubrimiento que secan para dar recubrimientos elásticos.

Las pinturas elásticas de este tipo cubrirán pequeñas fisuras en la fachada y de esta manera protegen edificios de manera fiable contra la humedad y otras influencias ambientales.

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 en primer lugar a partir de los pigmentos, cargas, agua y opcionalmente agentes auxiliares una pasta o dispersión acuosa, y a continuación añadir sólo la dispersión acuosa de polímero opcionalmente con agitación.

Las pinturas de acuerdo con la invención contienen (en estado húmedo)

- i. del 10 al 98 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 50 % en peso, de la dispersión de polímero de acuerdo con la invención,
- ii. del 5 al 30 % en peso, de uno o varias cargas inorgánicas,
- iii. del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 2,5 % en peso, de uno o varios espesantes,
- iv. del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 25 % en peso de uno o varios pigmentos y
- v. del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso de sustancias auxiliares adicionales respectivas, tal como por ejemplo biocidas, agentes de dispersión, agentes auxiliares filmógenos y antiespumantes,
- vi. agua, ascendiendo la suma de los componentes i. a vi. al 100 %.

Como cargas inorgánicas de partículas finas (ii) se usan esencialmente materiales inorgánicos con menores índices de refracción en comparación con los pigmentos. Las cargas de partículas finas son a este respecto con frecuencia minerales que se producen de manera natural, tal como por ejemplo calcita, creta, dolomita, caolín, talco, entrecrecimientos de talco/clorito, mica, tierras de diatomeas, barita, cuarzo, pero también compuestos inorgánicos producidos de forma sintética, tal como por ejemplo carbonato de calcio precipitado, caolín calcinado o sulfato de bario así como ácido silícico pirógeno. Preferentemente se usa como material de relleno carbonato de calcio en forma de la calcita cristalina o de la creta amorfa.

Cargas inorgánicas preferidas son las marcas Omyacarb<sup>®</sup> de la empresa Omya y las marcas Finntalc<sup>®</sup> de la empresa Mondo Minerals, las marcas Celite<sup>®</sup> y Optimat<sup>™</sup> de la empresa World Minerals, las marcas Aerosil<sup>®</sup> de Evonik Industries AG.

Como pigmentos (iv) se usan sustancias inorgánicas y orgánicas de partículas finas. Como pigmento blanco más importante ha de mencionarse, debido a su alto índice de refracción y su adecuado poder de cubrición, dióxido de titanio en forma de sus modificaciones de anatasa y rutilo. Productos comerciales típicos son por ejemplo las marcas Kronos<sup>®</sup> de la empresa Kronos, las marcas Tiona<sup>®</sup> de la empresa Millenium, las marcas TIOXIDE<sup>®</sup> de la empresa Huntsman, marcas Ti-Pure<sup>®</sup> de la empresa Du-Pont de Nemours. Pero también se usan como pigmentos blancos óxido de zinc, sulfuro de zinc. Además, se usan también pigmentos orgánicos, tal como por ejemplo partículas de polímero huecas no filmógenas ricas en estireno (y grupos carboxilo) con un tamaño de partícula de aproximadamente 300 a 400 nm (denominadas partículas opacas), por ejemplo marcas Rhopaque de la empresa Dow.

Además de pigmentos blancos se usan para la configuración del color del recubrimiento los más diversos pigmentos de color conocidos por el experto, por ejemplo los óxidos o sulfuros de hierro, cadmio, cromo y plomo inorgánicos económicos, molibdato de plomo, azul cobalto, negro de humo así como los pigmentos orgánicos algo más caros,

por ejemplo ftalocianinas, pigmentos azo, quinacridonas, perilenos, carbozoles.

En el caso de los agentes espesantes iii. Se trata por regla general de sustancias de alto peso molecular, que absorben agua y a este respecto se hinchan dando estructuras voluminosas o de moléculas anfífilas que disponen de al menos dos grupos hidrófobos y en agua de micelas estructuras de rejilla sueltas.

- 5 Ejemplos son polímeros de alto peso molecular a base de ácido acrílico y acrilamida (por ejemplo Collacral<sup>®</sup> HP de BASF SE), copolímeros de éster de ácido acrílico ricos en grupos carboxilo tal como Latekoll<sup>®</sup> D (BASF SE), éstos últimos pueden disponer también adicionalmente de grupos hidrófobos (denominados espesantes HASE), así mismo espesantes asociativos de PU (por ejemplo Collacral<sup>®</sup> PU 75 de la empresa BASF SE), celulosas y sus derivados, por ejemplo éteres de celulosa (tipos Natrosol de Ashland-Aqualon) o carboximetilcelulosa, así como espesantes naturales, tal como por ejemplo bentonitas, alginatos o almidón.

Los espesantes (iii.) se usan en cantidades del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2,5 % en peso.

- 15 Entre las sustancias auxiliares adicionales (v.) figuran por ejemplo agentes conservantes para evitar el ataque de hongos y bacterias, disolventes para influir en el tiempo abierto tal como etilen- o propilenglicol y de la formación de película, por ejemplo butilglicol, butildiglicol, propilenglicol éter tal como por ejemplo Dowanol PP, DPM o DPnB (empresa Dow), Texanol (empresa Eastman), ésteres de alto punto de ebullición, por ejemplo éster diisobutílico del ácido glutárico, succínico y adípico, agentes de dispersión para la estabilización de las partículas de pigmento y de material de relleno finamente dispersadas, por ejemplo policarboxilatos tal como por ejemplo distribuidores de pigmento A o NL (BASF SE) u oligo- o polifosfatos tal como Calgon N, emulsionantes (Emulphor<sup>®</sup> OPS 25, Lutensol<sup>®</sup> TO 89), agentes anticongelantes (etilenglicol, propilenglicol) o antiespumantes (marcas Lumiten<sup>®</sup>). La determinación del valor de pH se realizó de acuerdo con la norma DIN 53785. El aparato era un aparato de medición de pH de la empresa Methrom, un Titroprocessor 682. Aproximadamente 50 ml de la muestra se colocaron en un vaso de precipitados de 100 ml. La muestra se templó a continuación en el termostato a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . El electrodo de vidrio se conserva del mejor modo en una solución de KCl 3 molar. Antes de la medición se lava varias veces con la dispersión de polímero y después se sumerge en la muestra. Si la posición de la aguja del visualizador del aparato de medición es constante, se lee el valor de pH.

Se llevan a cabo tres determinaciones con en cada caso nuevas pruebas de la dispersión que va a medirse.

El Xenotest se llevó a cabo tal como sigue:

- 30 Las probetas se expusieron a la intemperie de manera correspondiente a la norma DIN EN ISO 11341: Diciembre de 2004 en un aparato de exposición a la intemperie Xenotest 1200 de la empresa Heraeus en total durante 48 h (3 proyectores de xenón con en cada caso 4500 W, intensidad de irradiación a 300-400 nm (3 veces filtro de vidrio especial Suprax) aproximadamente  $60 \text{ W/m}^2$ , temperatura de cámara de ensayo en el periodo de secado  $38 \pm 3^\circ\text{C}$ , humedad relativa  $65 \pm 5\%$ , temperatura estándar de negro en el periodo de secado  $65 \pm 3^\circ\text{C}$ , sincronismo, fuente de radiación constante en funcionamiento, periodo de secado 102 min, irrigación 18 min, comenzando con periodo secado).

### 35 Ejemplo 1 (B 1)

En un recipiente de polimerización equipado con unidades de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron previamente a 20 a  $25^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

307,9 g	de agua desionizada y
41,9 g	de una solución acuosa al 33 % en peso de una dispersión de semilla de poliestireno

- 40 y se calentó con agitación hasta  $85^\circ\text{C}$ . Al alcanzarse esta temperatura se añadieron 39,6 g de una solución acuosa al 1,8 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante 5 minutos manteniendo esta temperatura. Después se inició la alimentación 1 y 2, la alimentación 1 se dosificó en 180 y la alimentación 2 en 210 minutos. Después de finalizar la alimentación 2 se polimerizó posteriormente durante 30 minutos, entonces se enfrió hasta  $75^\circ\text{C}$  y a continuación se dosificaron la alimentación 3 y 4 en paralelo en 60 minutos. A continuación se inició la alimentación 5 y se dosificó en el plazo de 30 minutos.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

- |         |  |
|---------|--|
| 436,1 g | de agua desionizada                                  |
| 50,0 g  | de Emulan <sup>®</sup> OG (BASF SE)                  |
| 60,6 g  | de Disponil <sup>®</sup> FES 77 (empresa Cognis, DE) |
| 16,0 g  | de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida |
| 28,0 g  | de ácido acrílico                                    |
| 294,2 g | de estireno  |
| 619,8 g | de acrilato de n-butilo                              |
| 50,0 g  | de monómero B4                                       |

Alimentación 2 (solución homogénea de):

30,5 g de agua desionizada y  
2,3 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 3:

5 18,0 g de una solución acuosa al 10 % de hidroperóxido de t-butilo

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

13,5 g de agua desionizada y  
1,5 g de ácido ascórbico

Alimentación 5:

10 14,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno

Después de finalizar la alimentación 5 se añadieron 14,8 g de una solución de amoniaco al 25 % en peso.

A continuación se enfrió la dispersión acuosa de polímero obtenida hasta temperatura ambiente. A una temperatura de 60°C se añadieron 1,5 g de benzofenona. Finalmente se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

15 Los 2040,2 g obtenidos de la dispersión acuosa de polímero presentaban un contenido en sólidos del 51,8 % en peso y un valor de pH de 7,2. La dispersión acuosa de polímero diluida con agua desionizada tenía un diámetro de partícula promedio en peso de 143 nm.

### Ejemplo comparativo 1 (VB 1)

En un recipiente de polimerización equipado con unidades de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron previamente a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

20 307,9 g de agua desionizada y  
41,9 g de una solución acuosa al 33 % en peso de una dispersión de semilla de poliestireno

25 y se calentó con agitación hasta 85°C. Al alcanzarse esta temperatura se añadieron 39,6 g de una solución acuosa al 1,8 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante 5 minutos manteniendo esta temperatura. Después se inició la alimentación 1 y 2, la alimentación 1 se dosificó en 180 y la alimentación 2 en 210 minutos. Después de finalizar la alimentación 2 se polimerizó posteriormente durante 30 minutos, entonces se enfrió hasta 75°C y a continuación se dosificaron la alimentación 3 y 4 en paralelo en 60 minutos. A continuación se inició la alimentación 5 y se dosificó en el plazo de 30 minutos.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

30 436,1 g de agua desionizada  
50,0 g de Emulan® OG  
60,6 g de Disponil® FES 77  
16,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
28,0 g de ácido acrílico  
35 294,2 g de estireno  
619,8 g de acrilato de n-butilo  
50,0 g de monómero B4

Alimentación 2 (solución homogénea de):

30,5 g de agua desionizada y  
2,3 g de peroxodisulfato de sodio

40 Alimentación 3:

18,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

13,5 g de agua desionizada y  
1,5 g de ácido ascórbico

45 Alimentación 5:

14,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno

Después de finalizar la alimentación 5 se añadieron 14,8 g de una solución de amoniaco al 25 % en peso.

A continuación se enfrió la dispersión acuosa de polímero obtenida hasta temperatura ambiente. Finalmente se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

5 Los 2038,7 g obtenidos de la dispersión acuosa de polímero presentaban un contenido en sólidos del 51,3 % en peso y un valor de pH de 7,2. La dispersión acuosa de polímero diluida con agua desionizada tenía un diámetro de partícula promedio en peso de 143 nm.

### Ejemplo comparativo 2 (VB 2)

En un recipiente de polimerización equipado con unidades de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron previamente a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

10 307,9 g de agua desionizada y  
41,9 g de una solución acuosa al 33 % en peso de una dispersión de semilla de poliestireno

15 y se calentó con agitación hasta 85°C. Al alcanzarse esta temperatura se añadieron 39,6 g de una solución acuosa al 1,8 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante 5 minutos manteniendo esta temperatura. Después se inició la alimentación 1 y 2, la alimentación 1 se dosificó en 180 y la alimentación 2 en 210 minutos. Después de finalizar la alimentación 2 se polimerizó posteriormente durante 30 minutos, entonces se enfrió hasta 75°C y a continuación se dosificaron la alimentación 3 y 4 en paralelo en 60 minutos. A continuación se inició la alimentación 5 y se dosificó en el plazo de 30 minutos.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

20 436,1 g de agua desionizada  
50,0 g de Emulan® OG  
60,6 g de Disponil® FES 77  
16,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida  
28,0 g de ácido acrílico  
25 294,2 g de estireno  
669,8 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 2 (solución homogénea de):

30,5 g de agua desionizada y  
2,3 g de peroxodisulfato de sodio

Alimentación 3:

30 18,0 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de t-butilo

Alimentación 4 (mezcla homogénea de):

13,5 g de agua desionizada y  
1,5 g de ácido ascórbico

Alimentación 5:

35 14,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno

Después de finalizar la alimentación 5 se añadieron 14,8 g de una solución de amoniaco al 25 % en peso.

A continuación se enfrió la dispersión acuosa de polímero obtenida hasta temperatura ambiente. A una temperatura de 60°C se añadieron 1,5 g de benzofenona. Finalmente se filtró la dispersión a través de un filtro de 125 µm.

40 Los 2040,2 g obtenidos de la dispersión acuosa de polímero presentaban un contenido en sólidos del 51,5 % en peso y un valor de pH de 7,5. La dispersión acuosa de polímero diluida con agua desionizada tiene un diámetro de partícula promedio en peso de 136 nm.

Monómero B1

(Preparación de una mezcla de amidas de ácido metacrililoixi-2-etil-graso)

45 En un matraz redondo de cuatro bocas, que estaba equipado con un agitador de sable con manguito agitador y motor agitador, entrada de nitrógeno, termómetro inferior y un puente de destilación, se dispusieron previamente 206,3 g (0,70 mol) de mezcla de éster metílico de ácido graso, 42,8 g (0,70 mol) de etanolamina y 0,27 g (0,26 %) de LiOH. La mezcla de éster metílico de ácido graso comprendía el 6 % en peso de éster metílico de ácido graso C12 a C16 saturado, el 2,5 % en peso de éster metílico de ácido graso C17 a C20 saturado, el 52 % en peso de éster

metílico de ácido graso C18 monoinsaturado, el 1,5 % en peso de éster metílico de ácido graso C20 a C24 monoinsaturado, el 36 % en peso de éster metílico de ácido graso C18 poliinsaturado, el 2 % en peso de éster metílico de ácido graso C20 a C24 poliinsaturado.

- 5 La mezcla de reacción se calentó hasta 150°C. En el plazo de 2 h se separaron por destilación 19,5 ml de metanol. El producto de reacción obtenido contenía el 86,5% de etanolamidas de ácido graso. La mezcla de reacción obtenida se trató adicionalmente sin purificación.

Después del enfriamiento se añadieron 1919 g (19,2 mol) de metacrilato de metilo, 3,1 g de LiOH y una mezcla de inhibidor compuesta por 500 ppm de monometil éter de hidroquinona y 500 ppm de fenotiazina.

- 10 Con agitación se lavó el aparato de reacción durante 10 minutos con nitrógeno. Después se calentó la mezcla de reacción hasta ebullición. El azeótropo metacrilato de metilo/metanol se separó y a continuación se elevó la temperatura de cabeza por etapas hasta 100°C. Después de finalizar la reacción se enfrió la mezcla de reacción hasta aproximadamente 70°C y se filtró. En el evaporador rotatorio se separó el metacrilato de metilo en exceso. Pudieron obtenerse 370 g de producto.

Monómero B2

- 15 En un matraz redondo de cuatro bocas, que estaba equipado con un agitador de sable con manguito agitador y motor agitador, entrada de nitrógeno, termómetro inferior y un puente de destilación, se dispusieron previamente 206,3 g (0,70 mol) de mezcla de éster metílico de ácido graso, 42,8 g (0,70 mol) de etanolamina y 0,27 g (0,26 %) de LiOH. La mezcla de éster metílico de ácido graso comprendía el 6 % en peso de éster metílico de ácido graso C12 a C16 saturado, el 2,5 % en peso de éster metílico de ácido graso C17 a C20 saturado, el 52 % en peso de éster metílico de ácido graso C18 monoinsaturado, el 1,5 % en peso de éster metílico de ácido graso C20 a C24 monoinsaturado, el 36 % en peso de éster metílico de ácido graso C18 poliinsaturado, el 2 % en peso de éster metílico de ácido graso C20 a C24 poliinsaturado.

- 25 La mezcla de reacción se calentó hasta 150°C. En el plazo de 2 h se separaron por destilación 19,5 ml de metanol. El producto de reacción obtenido contenía el 86,5% de etanolamidas de ácido graso. La mezcla de reacción obtenida se trató adicionalmente sin purificación. Después de la adición de una mezcla de inhibidor 500 ppm de monometil éter de hidroquinona y 500 ppm de fenotiazina se dosificaron lentamente 108 g (0,70 mol) de anhídrido de ácido metacrílico a una temperatura de cola de 80°C. La mezcla de reacción se calentó hasta 90°C y se agitó durante 6 h a esta temperatura. El ácido metacrílico generado se separó en el evaporador de película delgada. Se obtuvo un producto líquido, marrón.

- 30 Monómero B3 (éster de ácido metacrilatoiloxi-2-hidroxipropil-linoleico)

El monómero B3 se obtuvo mediante reacción de ácido linoleico con metacrilato de glicidilo.

Monómero B4 (éster de ácido metacrilatoiloxi-2-hidroxipropiloleico)

El monómero B4 se obtuvo mediante reacción de ácido oleico con metacrilato de glicidilo.

Preparación de las pinturas

Formulación:		Sin sustancia secante	Con sustancia secante
Agua		100	100
Pigmentverteiler® A	agente de dispersión de la empresa BASF SE	5	5
Parmetol® A26	agente conservante de la empresa Schülke&Mayr	2	2
Byk® 023	antiespumante de la empresa Byk	2	2
Propilenglicol	disolvente	20	20
Butildiglicol	disolvente	15	15
Amoniaco, conc.		2	2
Collacral® LR 8990, al 40%	espesante de la empresa BASF SE	4	4
Natrosol® 250HR	espesante de la empresa Hercules Inc.	3	3
... añadir por orden y dispersar brevemente ...			
Dióxido de titanio Kronos® RN 2190	pigmento de la empresa Kronos International Inc.	125	125
Omyacarb® 5 GU	material de relleno de la empresa Omya	240	240
... añadir por orden y dispersar durante 15 min con un agitador de poleas dentadas a 1000 rpm ...			
Dispersión (51,8%)		454	454
Byk® 023	antiespumante de la empresa Byk	4	4
Agua		24	24

(continuación)

Formulación:		Sin sustancia secante	Con sustancia secante
Additol® VXW 4940	sustancia secante (desecante) de la empresa Cytec	-	0,39
Cantidad total:		1000	1000

Los constituyentes se añadieron en el orden mencionado anteriormente con agitación. Las pinturas se dejaron madurar durante 24 h a temperatura ambiente.

5 Procesamiento y examen

Placas de fibrocemento se regaron antes del recubrimiento, se cepillaron en húmedo y se secaron. Las pinturas se aplicaron en cada 2 capas (16 h de secado intermedio) con en cada caso 500 g/m<sup>2</sup> con el cepillo. Los recubrimientos se secaron durante 3 d a 23 °C, 50 % de humedad relativa. Entonces se determinaron con ayuda de una Color guide 45/0 de la empresa Byk Gardner los índices colorimétricos L, a y b (luz normal C 2).

- 10 Las probetas se expusieron a la intemperie en un aparato de exposición a la intemperie Xenotest 1200 tal como se indicó anteriormente durante 48 h. Después de la exposición a la intemperie se secaron las probetas. Entonces se esparció cubriendo carbón activo en seco. El carbón activo en exceso se retiró golpeando en el borde o con aire comprimido. Las probetas sucias se sumergieron a continuación en agua, se lavaron con en cada caso 1 l de agua corriente y por último se limpiaron tres veces con una esponja húmeda sin presión. Después del secado se
- 15 determinaron tal como anteriormente los índices colorimétricos de la superficie sucia y la diferencia  $\Delta E$  con respecto al valor inicial antes de la exposición a la intemperie y ensuciamiento.

Además se colocaron las probetas sucias una junto a otra y el evaluó el grado de ensuciamiento con notas (0 = blanco, 5 = negro).

Muestra	Monómero B4	Fotoiniciador (componente C)	Desecante	Después de 3 d a TA + 6 h de Xenotest	
				$\Delta E$	Nota
B 1	Sí	Sí	No	5,5	2
	Sí	Sí	Sí	6,5	2
VB 1	Sí	No	No	22,8	4 -5
	Sí	No	Sí	14,6	4
VB2	No	Sí	No	12,8	3 -4

- 20 A partir de los valores se deduce claramente que la combinación de monómero B4 y fotoiniciador produce la mejora de la resistencia a la suciedad tras la acción de la luz y también que esta mejora es significativamente mayor que cuando se usa sólo fotoiniciador. La adición de desecante no genera ninguna mejora.



## REIVINDICACIONES

## 1. Pintura que contiene

(i) del 20 al 80 % en peso de un polímero en emulsión acuosa que contiene

- 5 (A) monómeros A, que se seleccionan del grupo ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1-C_{20}$ , compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes  $C_2-C_{30}$ , que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_{30}$ , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituidos, vinil éteres, monoolefinas  $C_2-C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y/o mezclas de los mismos,
- 10 (B) del 0,1 al 30 % en peso de al menos un (met)acrilato con grupos laterales olefinicamente insaturados (monómeros B) así como
- 15 (C) del 0,01 al 5 % en peso de al menos un fotoiniciador
- 20

ii. del 5 al 30 % en peso, de una o varias cargas inorgánicas,

iii. del 0 al 5 % en peso de uno o varios espesantes,

iv. del 0 al 30 % en peso de uno o varios pigmentos y

- 25 v. del 0 al 20 % en peso de sustancias auxiliares adicionales respectivas, tal como por ejemplo biocidas, agentes de dispersión, agentes auxiliares filmógenos y antiespumantes,
- vi. agua,

ascendiendo la suma de los componentes i. a vi. al 100 %.

2. Pintura de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea asciende a  $\leq 60$  °C.

- 30 3. Pintura de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea asciende a  $\geq -50$ °C y  $\leq 30$  °C.

4. Pintura de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea asciende a  $\geq -50$ °C y  $\leq 10$  °C.

- 35 5. Pintura de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea asciende a  $\geq -40$ C y  $\leq 0$  °C.

6. Pintura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los monómeros B presentan un índice de yodo en el intervalo de 50 a 300 g de yodo/100 g de monómero.

- 40 7. Pintura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los monómeros B se seleccionan del grupo de amida del ácido metacrililoixi-2-etil-oleico, amida del ácido metacrililoixi-2-etil-linoleico y/o amida del ácido metacrililoixi-2-etil-linolénico, así como éster de ácido metacrililoixi-2-hidroxiopropil-linoleico y éster de ácido metacrililoixi-2-hidroxiopropil-oleico o mezclas de los mismos.

8. Pintura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como aglutinante en agentes de recubrimiento, **caracterizado porque** la pintura está libre de disolventes orgánicos.

- 45 9. Pintura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la pintura se usa para recubrimientos elásticos.

10. Pintura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la pintura se usa para pinturas de fachadas.