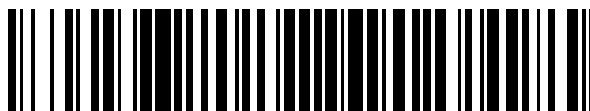


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 231**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2013** **E 13004348 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2719711**

54 Título: **Copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) que contienen grupos fosforados, y su utilización como agentes emulsionantes para la polimerización en emulsión**

30 Prioridad:

09.10.2012 DE 102012019789

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

05.11.2015

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

AHRENS, DL HENDRIK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 550 231 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

Copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) que contienen grupos fosforados, y su utilización como agentes emulsionantes para la polimerización en emulsión

5 Son objeto del presente invento unas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) aniónicos, que tienen un contenido de grupos fosforados, al igual que su utilización como agentes aglutinantes para materiales macromoleculares de todo tipo, tales como por ejemplo los materiales fibrosos, la tinción del papel en la masa, los pegamentos adhesivos, el hormigón, las mezclas de morteros en seco, los
10 materiales de revestimiento, los barnices, las pinturas y su utilización para la impresión y estampación de estructuras laminares bidimensionales tales como, por ejemplo, las de papel, cartonajes, materiales sintéticos, materiales textiles y cueros.

15 Unas dispersiones poliméricas acuosas se preparan de acuerdo con el estado de la técnica mediante una polimerización en emulsión de unos monómeros olefinicamente insaturados en presencia de unos agentes emulsionantes aniónicos y no iónicos.

20 Unos usuales agentes emulsionantes aniónicos son unas sales de sodio, potasio y amonio de ácidos grasos, unos alquil-bencenosulfonatos de sodio, unos alquil-sulfonatos de sodio, unos olefina-sulfonatos de sodio, unos poli(naftaleno-sulfonatos) de sodio, unos dialquil-difenil-éter-disulfonatos de sodio, unos alquil-sulfatos de sodio, potasio y amonio, unos alquil-poli(etilenglicol)-éter-sulfatos de sodio, potasio y amonio, unos alquil-fenol-poli(etilenglicol)-éter-sulfatos de sodio, potasio y amonio, unos mono- y dialquil-sulfosuccinatos de sodio, potasio y amonio y monoalquil-poli(oxietil)-sulfosuccinatos de sodio, potasio y amonio, unos mono-, di- y triésteres de ácidos alquil-poli(etilenglicol)-éter-fosfóricos y sus mezclas, unos mono-, di- y triésteres de ácidos alquil-fenol-poli(etilenglicol)-éter-fosfóricos y sus mezclas, así como sus sales de sodio, potasio y amonio.

30 Como agentes emulsionantes no iónicos se emplean usualmente unos alquil-fenol-poli(etilenglicol)-éteres, unos alquil-poli(etilenglicol)-éteres, unos ácido graso-poli(etilenglicol)-éteres, unos copolímeros de bloques de etilen / propilenglicol y ésteres de sorbitán-poli(etilenglicol)-éteres.

35 Las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo por lo general mediando una carga previa de la tanda total o según el procedimiento de afluencia, en cuyo caso se dispone previamente en el recipiente de polimerización solamente una pequeña parte de los monómeros que deben de ser polimerizados, y la mayor parte (de 50 a 99 % en peso) de éstos se añade durante el progreso de la polimerización. Los agentes emulsionantes aniónicos o no iónicos se emplean facultativamente durante la polimerización en emulsión en el material de afluencia o en la carga previa del reactor, o se añaden posteriormente a la dispersión preparada con el fin de realizar su estabilización.

40 Los conocidos agentes emulsionantes aniónicos y no iónicos regulan en particular el tamaño de partículas poliméricas de las dispersiones poliméricas acuosas e impiden la formación de un material coagulado, que se puede formar durante la reacción de polimerización y puede conducir a unas deposiciones junto a las paredes de los recipientes de reacción y junto a los mecanismos agitadores. Por lo demás, los agentes emulsionantes conocidos mejoran por lo general la estabilidad frente a la cizalladura, frente a los electrólitos y frente a la congelación y descongelación de las dispersiones poliméricas acuosas.

45 El documento de solicitud de patente internacional WO-A-99/46337 describe unas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen unos agentes emulsionantes con un cierto contenido de grupos fosforados, que se componen en por lo menos un 50 % en peso a base de grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno.

50 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-2003/100671 describe unas dispersiones poliméricas acuosas de acetato de vinilo y etileno, que contienen unos agentes tensioactivos con un cierto contenido de grupos de fosfato.

55 El documento de patente de los EE.UU. US-5416134 describe unas dispersiones de pegamentos adhesivos por contacto, que contienen unos alquil-poli(etoxi)-sulfatos de potasio como agentes emulsionantes para unos polímeros de acrilatos.

60 El documento de patente de los EE.UU. 6216134 describe unas dispersiones de pegamentos adhesivos por contacto, que contienen unos alquil-poli(etoxi)-sulfatos de potasio como agentes emulsionantes para unos polímeros de acrilatos.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-1077237 describe una formulación de agentes aglutinantes, en la que el agente emulsionante aniónico se escoge entre unos alquil-sulfatos de C₁₀ a C₁₈, los sulfatos de unos alcanoles de C₁₀-C₂₀ etoxilados con un grado de alcoxilación ≤ 5 y los mono- y di(alquil de C₈-C₁₆)-difenil-éter-disulfonatos.

5 El documento EP-A-0960135 describe un sistema de agentes emulsionantes, que se compone, entre otros componentes, de por lo menos una sal de un semi-éster del ácido sulfúrico con un alcohol de C₉-C₁₅ o de un alcohol de C₉-C₁₅ alcoxlado y su utilización como un sistema de agentes emulsionantes para la preparación de una dispersión acuosa de un material polimerizado mediante una polimerización en emulsión por radicales.

El documento EP-A-0037150 describe unas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen unos agentes emulsionantes no iónicos con 60 hasta 400 grupos de óxido de etileno.

10 El documento de solicitud de patente alemana DE-A-10332527 describe unas dispersiones poliméricas acuosas, que habían sido preparadas en presencia de unos polímeros mixtos de óxidos de alquileo.

15 En particular, se utilizan como agentes emulsionantes aniónicos unos alquil-poli(etilenglicol)-éter-sulfatos de sodio, potasio y amonio de unos alcoholes saturados e insaturados, lineales y ramificados, sintéticos y naturales, con 1 hasta 50 grupos de óxido de etileno. Este conjunto de los agentes aglutinantes aniónicos se adecua muy bien para el control del tamaño de las partículas poliméricas, de tal manera que se obtienen unas partículas poliméricas muy finamente divididas, y ellos impiden muy bien la coagulación de las partículas poliméricas durante la polimerización en emulsión. También unos ésteres de ácidos alquil-poli(etilenglicol)-éter-fosfóricos, sus mono- y diésteres, unas mezclas de los mono- y diésteres en una forma ácida y sus sales de sodio, potasio y amonio con unos alcoholes de 20 C₈ a C₁₈ que tienen de 1 a 50 grupos de óxido de etileno, son apropiados/as de igual manera que sus semiésteres de ácido sulfúrico análogos para el control del tamaño de las partículas y la evitación de la coagulación.

25 Una desventaja de las conocidas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen unos agentes emulsionantes aniónicos y no iónicos, es sin embargo el rendimiento frecuentemente pequeño de fuerza cromática, que se consigue cuando las dispersiones poliméricas acuosas se utilizan como agentes aglutinantes pigmentarios para pinturas en dispersión acuosas. En particular, en el caso de la tinción de unas pinturas en dispersión de color blanco, con unas pastas de matizado, que se preparan dispersiones poliméricas acuosas, las cuales contienen unos pigmentos orgánicos, el rendimiento de fuerza cromática frecuentemente no es óptimo. Un rendimiento de fuerza cromática demasiado pequeño requiere una dosificación más alta de las pastas cromáticas y de los pigmentos 30 orgánicos que están contenidos en ellas, lo que es antieconómico. Un experto en la especialidad, por lo tanto, se dedica a la búsqueda de unas soluciones apropiadas, para aumentar el rendimiento de fuerza cromática junto con un mismo empleo de las pastas de matizado y de los pigmentos orgánicos.

35 De acuerdo con el estado de la técnica se conocen también unos semiésteres de ácido sulfúrico de unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles), en el caso de cuya utilización ya se alcanza por lo general un muy buen rendimiento de fuerza cromática. Un semiéster de ácido sulfúrico de este conjunto es el Emulsogen® PF 20 S, que se describe y recomienda en el documento de empresa "Emulgatoren, Schutzkolloide, Entschäumer für die Emulsionspolymerisation" (Agentes emulsionantes, coloides protectores y antiespumantes para la polimerización en emulsión" de la entidad Clariant, de marzo de 1999, como un agente emulsionante para la polimerización en 40 emulsión. El Emulsogen PF 20 S es una sal de amonio de un poli(alquilenglicol)-éter-sulfato. Los semiésteres del ácido sulfúrico de unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) se obtienen mediante una reacción de unos copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno con el ácido amidosulfónico, presentándose los semiésteres de ácido sulfúrico en forma de una sal de amonio. Otra preparación de los semiésteres de ácido sulfúrico se efectúa mediante una reacción de los copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno 45 con el trióxido de azufre y una subsiguiente neutralización con una lejía de sosa, lejía de potasa o con una solución de amoníaco. Los semiésteres de ácido sulfúrico de los copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) contienen usualmente en el núcleo una cadena de poli(propilenglicol) con 3 hasta 100 unidades de óxido de propileno y unas cadenas de poli(etilenglicoles) situadas en el extremo con 1 hasta 100 unidades de óxido de etileno.

50 Una desventaja de los semiésteres de ácido sulfúrico, que se preparan por medio del ácido amidosulfónico, reside en que ellos resultan en forma de sus sales de amonio. Las sales de potasio y sodio sólo se pueden obtener de una manera costosa mediante un intercambio de iones. La síntesis con trióxido de azufre puede conducir a un alto contenido de ácido sulfúrico libre, y además ella está vinculada con un procedimiento continuo, de tal manera que la preparación de unas pequeñas cantidades de productos es antieconómica. La síntesis mediante el ácido 55 clorosulfónico conduce a unos productos secundarios orgánicos halogenados.

60 Por lo tanto, una misión del presente invento fue encontrar unos nuevos agentes emulsionantes para la polimerización en emulsión, que hagan posible un alto contenido de materiales sólidos de las dispersiones poliméricas y que proporcionen una alta fuerza cromática de las pinturas en dispersión que se preparan con las dispersiones poliméricas conformes al invento y se matizan con unas pastas cromáticas.

Otra misión del presente invento fue descubrir unos nuevos agentes emulsionantes para la polimerización en emulsión, que estén exentos de alquil-fenoles, de compuestos etoxilados de alquil-fenoles, de átomos de nitrógeno y de iones de amonio, y que tengan un contenido más pequeño de electrólitos, y ellos deben de ser adecuados

también para la utilización en unos barnices protectores frente a la corrosión.

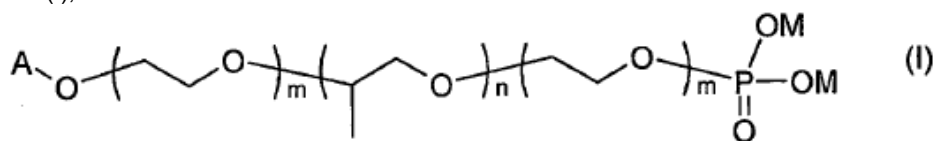
Otra misión del invento fue encontrar unos agentes emulsionantes para la polimerización en emulsión, que no sean obligados a ser caracterizados de acuerdo con la ordenanza europea 2008/1272/EG.

5 Sorprendentemente, se encontró que unas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) con un cierto contenido de grupos fosforados, de la fórmula (I) en combinación con unos agentes tensioactivos no iónicos resuelven el problema planteado por esta misión.

10 Por lo tanto, son un objeto del invento unas dispersiones poliméricas acuosas, que contienen

(A) de 1,0 a 70,0 % en peso de un polímero que está constituido por lo menos a base de un monómero olefinicamente insaturado y que se prepara mediante una polimerización en emulsión,

15 (B) de 0,01 a 7,0 % en peso de por lo menos un copolímero de bloques de poli(alquilenglicoles) de la fórmula (I),



en la que

20 A representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fosfato $-PO_3M_2$,

M representa un átomo de hidrógeno o un ion de sodio, potasio o amonio,

m representa un número de 1 a 100 y

n representa un número de 3 a 100, y

(E) agua.

25 Las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento pueden contener, además de esto, eventualmente uno o varios de los componentes

30 (C) 0, de manera preferida de 0,01 a 5,0 % en peso de un agente tensioactivo no iónico y

(D) 0, de manera preferida de 0,01 a 10,0 % en peso de otros agentes auxiliares que son usuales para la preparación de unas dispersiones poliméricas acuosas, tales como unos adicionales agentes humectantes, coloides protectores, disolventes, agentes antiespumantes, agentes conservantes, sustancias tamponadoras y agentes reguladores del valor del pH.

35 Las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento son estables frente a la cizalladura, estables frente a la desecación, estables en almacenamiento, no forman espuma o sólo lo hacen en pequeña medida al realizar la aplicación, y disponen de una sobresaliente reología.

40 Otro objeto del invento es un procedimiento para la polimerización en emulsión, en el que se hacen reaccionar de 1,0 a 70,0 % en peso de por lo menos un monómero olefinicamente insaturado mediante una polimerización catalizada por radicales en presencia de 0,01 a 5,0 % en peso de por lo menos un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) de la fórmula (I), agua, y eventualmente de 0 a 5,0 % en peso de un agente tensioactivo no iónico.

45 Otro objeto del invento es la utilización de unos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula (I) en una forma ácida para la polimerización en emulsión y la neutralización de los ésteres de ácido fosfórico de acuerdo con el proceso de polimerización en emulsión con un adecuado agente de neutralización. Los ésteres de ácido fosfórico de la fórmula (I) tienen, en comparación con los semiésteres de ácido sulfúrico, la ventaja de que ellos se presentan en forma del ácido libre y por consiguiente tienen un contenido más pequeño de electrolitos. Los ésteres de ácido fosfórico tienen
50 adicionalmente la ventaja de que ellos, en comparación con los semiésteres de ácido sulfúrico, son bien apropiados para unos barnices acuosos protectores contra la corrosión.

Otro objeto del invento es la utilización de unas dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento como
55 agentes aglutinantes de pigmentos para la producción de unas formulaciones que contienen por lo menos un pigmento inorgánico u orgánico.

En una forma de realización preferida, la proporción de agua es de hasta 100 % en peso.

Unos preferidos monómeros olefinicamente insaturados son, por ejemplo,

- unos monómeros vinílicos, tales como unos ésteres de ácidos carboxílicos con el alcohol vinílico, por ejemplo, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, unos éteres vinílicos del ácido isononanoico o del ácido isodecanoico, que son designados también como ácidos versáticos de C₉ y C₁₀,
- 5 - unas olefinas sustituidas con arilo, tales como estireno y estilbena,
- unos ésteres de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de i-butilo, el acrilato de pentilo, el acrilato de hexilo, el acrilato de 2-etil-hexilo, el acrilato de tridecilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, así como los correspondientes ésteres del ácido metacrílico,
- 10 - unos ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados, tales como el maleato de dimetilo, el maleato de dietilo, el maleato de dipropilo, el maleato de dibutilo, el maleato de dipentilo, el maleato de dihexilo y maleato de di-2-etil-hexilo,
- unos ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico y el ácido fumárico, y sus sales de sodio, potasio y amonio,
- 15 - unos ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos olefinicamente insaturados y sus sales de metales alcalinos y de amonio, tales como el ácido vinil-sulfónico, el ácido vinil-fosfónico, el ácido acrilamidometil-propano-sulfónico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, unas sales de alquil-amonio e hidroxialquil-amonio, el ácido alil-sulfónico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, el ácido acrilóloxietil-fosfónico y sus sales de amonio y de metales alcalinos, así como los correspondientes derivados de ácido metacrílico,
- 20 - unas aminas olefinicamente insaturadas, unas sales de amonio, unos nitrilos y unas amidas tales como el acrilato de dimetil-aminoetilo, unos haluros de acrilóloxi-etil-trimetil-amonio, el acrilonitrilo, la acrilamida, la metacrilamida, la N-metil-acrilamida, la N-etil-acrilamida, la N-propil-acrilamida, la N-metilol-acrilamida, así como los correspondientes derivados de ácido metacrílico y la vinil-metil-acetamida.

25 En una forma de realización preferida, los monómeros más arriba mencionados se polimerizan con otros comonómeros, de manera preferida con unas olefinas o unas olefinas halogenadas que tienen de 2 hasta 8 átomos de carbono, tales como p.ej. el etileno, el propeno, unos butenos, unos pentenos, el 1,3-butadieno, el cloropreno, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilideno y el tetrafluoroetileno.

30 Para la preparación de las dispersiones poliméricas, los monómeros, que no son miscibles con agua, se distribuyen finamente, por lo general con ayuda del componente (B) y eventualmente del componente (C), en la fase acuosa en forma de micelas, y la reacción de polimerización catalizada por radicales se inicia por medio de unos agentes iniciadores tales como por ejemplo los peroxodisulfatos de amonio, sodio y potasio. Alternativamente, pueden encontrar utilización también unos agentes iniciadores por el mecanismo redox.

35 Los componentes (B) son unos ésteres de ácido fosfórico de unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles), que se pueden preparar mediante conversión química de unos copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un reactivo de fosfatación. Unos adecuados copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno se preparan mediante una alcoxilación por etapas del propilenglicol, del di(propilenglicol), del tri(propilenglicol) o de un poli(propilenglicol) con un peso molecular de 300 a 500 g/mol. En este caso, en primer lugar el óxido de propileno reacciona por adición e m la cantidad deseada con la molécula de partida en condiciones alcalinas, y a continuación se añade la cantidad deseada de óxido de etileno, de tal manera que resulta un copolímero de bloques ABA, que se compone en el núcleo a base de una cadena de un poli(propilenglicol) y de unas cadenas de poli(etilenglicoles) situadas en los extremos. Los catalizadores de carácter alcalino pueden ser el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio o el hidróxido de calcio, que, después de haberse efectuado la poliadición, son neutralizados por medio de unos ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido láctico o unos ácidos carboxílicos de C₆ a C₁₂.

40 Unos apropiados procedimientos de síntesis para la reacción de fosfatación de los copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) utilizan el ácido ortofosfórico, un ácido polifosfórico, el pentóxido de fósforo o el cloruro de fosforilo como reactivo de fosfatación. Los copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles), que contienen grupos fosforados, que se han obtenido de esta manera, se presentan por lo general en forma de unas mezclas, conteniendo los copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) uno o dos grupos de ácido fosfórico, pero también unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) que no han sido convertidos químicamente, y los grupos de fosfato se pueden presentar en la forma de mono-, di- y triésteres. Según sean el reactivo de fosfatación y la relación molar empleada de los copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles) al reactivo de fosfatación, resultan unos copolímeros de bloques de poli(alquilenglicoles), que contienen grupos fosforados, con una diversa composición.

60 Los componentes (C) son unos agentes tensioactivos no iónicos, que se escogen de manera preferida entre el conjunto que se compone de unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos, unos compuestos etoxilados de di- y tri-estiril-fenol, unos compuestos etoxilados de ácidos grasos, unos ésteres de unos poli(etilenglicoles) con unos ácidos grasos, unos compuestos etoxilados de alcanolamidas de ácidos grasos, unos copolímeros de bloques de OE/OP, unos productos de reacción por adición de un alcohol graso y OE/OP, así como unos compuestos etoxilados

de alcoholes grasos rematados con grupos extremos. Unos compuestos alcoxilados mixtos pueden estar alcoxilados tanto aleatoriamente como también en forma de bloques, siempre y cuando que en lo sucesivo no se haya descrito otra cosa distinta.

5 Unos alcoholes apropiados para la preparación de los compuestos etoxilados de alcoholes grasos son unos alcoholes grasos con 8 hasta 22 átomos de carbono de procedencia natural, tales como el alcohol octílico, el alcohol decílico, el alcohol laurílico, el alcohol mirístico, el alcohol cetílico, el palmitinol, el alcohol estearílico, el eicosanol, el alcohol behenílico, el alcohol oleílico, el alcohol linólico, el linolenol, el alcohol ricinólico o unas mezclas de fracciones de cortes de cadenas de C₈ a C₂₂, tales como por ejemplo un alcohol de grasa de coco y un alcohol de aceite de pepita de palma. Por lo demás, son apropiados ciertos alcoholes primarios sintéticos tales como unos iso-oxoalcoholes de C₁₃, unos oxoalcoholes de C₁₃/C₁₅, unas mezclas de oxoalcoholes lineales, ramificados una vez o múltiples veces con una longitud promedia de las cadenas de C de 10 a 15 átomos de carbono, unos alcoholes de Ziegler con 8 hasta 22 átomos de carbono y unos alcoholes de Guerbet con 10, 12, 14, 16 ó 18 átomos de carbono, y unos alcanoles secundarios, lineales y ramificados, con 6 hasta 22 átomos de carbono. Los alcoholes utilizados pueden presentarse saturados o insaturados. Los alcoholes grasos se hacen reaccionar con óxido de etileno de una manera en sí conocida con ayuda de unos catalizadores de carácter alcalino o ácido. El grado medio de etoxilación de los alcoholes es de 1 a 200 moles de óxido de etileno, de manera preferida de 5 a 100 y de manera especialmente preferida de 10 a 40 moles de óxido de etileno.

20 De un modo similar, se preparan también unos compuestos etoxilados de di- y triestiril-fenol a partir de los di- y triestiril-fenoles, pudiendo presentarse los alcoholes como unas mezclas de los mono-, di- y triestiril-fenoles, y pudiendo el grado medio de sustitución ser de 2 a 3 unidades de 1-fenil-etilo.

25 Unos apropiados compuestos etoxilados de ácidos grasos son los productos de reacción de óxido de etileno con unos ácidos grasos naturales y sintéticos, que se habían hecho reaccionar con 1 hasta 200 moles de óxido de etileno, de manera preferida con 5 hasta 100, y de manera especialmente preferida con 10 hasta 40 moles de óxido de etileno.

30 Otros derivados de ácidos grasos que son apropiados para la conversión química con el óxido de etileno son unos ésteres de sorbitán de ácidos grasos, un aceite de ricino, unos ésteres glicerólicos de ácidos grasos, unos ésteres poliglicerólicos de ácidos grasos y unas etanol-amidas de ácidos grasos. Unos ácidos grasos apropiados para la preparación de los derivados de ácidos grasos son el ácido caprínico, el ácido láurico, el ácido mirístico, los ácidos palmíticos, el ácido margárico, el ácido esteárico, el ácido aráquico, el ácido behénico, el ácido palmitoleico, el ácido oleico, y unas mezclas que se presentan en la naturaleza, tales como un ácido graso de pepita de palma, un ácido graso de aceite de colza, un ácido graso de aceite de girasol, un ácido graso de aceite de soja o unos ácidos resínicos tales como un ácido graso de aceite de tall. Los ácidos grasos que se utilizan como una materia prima pueden presentarse en una forma saturada e insaturada.

40 Otros agentes tensioactivos no iónicos que son apropiados como componentes (C) son unos copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular medio que preferiblemente es de 1.000 a 10.000 g/mol y un contenido de óxido de etileno preferiblemente de 10 a 99 % en peso en la molécula. Los copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno se preparan mediante una reacción por adición de óxido de etileno con un poli(propilenglicol) o mediante una reacción por adición del óxido de propileno con un poli(etilenglicol).

45 Otros agentes tensioactivos no iónicos que son apropiados como componentes (C) son unos productos de reacción por adición de alcoholes grasos y OE/OP y unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos rematados con grupos extremos. Unos productos de reacción por adición de alcoholes grasos y OE/OP se preparan mediante una reacción por adición por bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con alcoholes grasos. Los alcoholes grasos se hacen reaccionar o bien primeramente con el óxido de etileno y a continuación con el óxido de propileno, o en el orden de sucesión inverso primeramente con el óxido de propileno y a continuación con el óxido de etileno.

50 Unos apropiados compuestos etoxilados de alcoholes grasos rematados con grupos extremos son unos productos de reacción de unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos con unos halogenuros de alquilo, por ejemplo, el cloruro de metilo, el cloruro de etilo y el cloruro de n-butilo.

55 Los componentes (D) son otros agentes auxiliares, que son usuales para la preparación de unas dispersiones poliméricas acuosas, tales como unos/as adicionales agentes humectantes, coloides protectores, disolventes, agentes antiespumantes, agentes conservantes, sustancias tamponadoras y agentes reguladores del valor del pH.

60 Unos adicionales agentes humectantes pueden ser unos agentes humectantes constituidos sobre la base de poli(siloxano-éteres), por ejemplo, un metoxi-poli(etoxi-propil-siloxano), unos compuestos etoxilados de alquino-dioles y unos agentes tensioactivos fluorados.

Los coloides protectores pueden ser unos éteres de celulosa, tales como una carboxi-metil-celulosa, una hidroxietil-celulosa, una metil-hidroxipropil-celulosa y una hidroxietil-celulosa modificada con grupos alilo, así como unos poli(alcoholes vinílicos) parcial y totalmente saponificados y una poli(vinil-pirrolidona).

5 Unos disolventes apropiados mejoran la estabilidad frente a la congelación y la descongelación y son de manera preferida unos glicol-éteres, por lo cual se entienden en este contexto unos compuestos con grupos etoxi y/o propoxi, que tienen unas masas moleculares comprendidas entre 200 y 20.000 g/mol, en particular unos poli(etilenglicol)-éteres o unos poli(propilenglicol)-éteres con una masa molecular media comprendida entre 200 y 20.000 g/mol, mono- di- o tri(etilenglicol), mono-, di- o tri(propilenglicol), metil-, etil-, propil-, butil- o unos alquil- poli(alquilenglicol)-éteres de orden superior con 1, 2, 3 o más unidades de etilenglicol o propilenglicol, tales como por ejemplo, el metoxipropanol, el di(propilenglicol)-monometil-éter, el tri(propilenglicol)-monometil-éter, el etilenglicol-monobutil-éter, el di(etilenglicol)-monobutil-éter, un butil-poli(etilenglicol)-éter, un propil-poli(etilenglicol)-éter, un etil-poli(etilenglicol)-éter, un metil-poli(etilenglicol)-éter, un dimetil-poli(etilenglicol)-éter, un dimetil-poli(propilenglicol)-éter, unos compuestos etoxilados de glicerol con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol, unos compuestos alcoxilados de pentaeritritol con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol, u otros productos de etoxilación y alcoxilación, y unos copolímeros estadísticos o de bloques, que se habían preparado mediante una reacción por adición del óxido de etileno y/o de los óxidos de propileno con unos alcoholes monovalentes o de valencia más alta, con un peso molecular de 200 a 20.000 g/mol.

20 Los datos acerca de los pesos moleculares de los polímeros se refieren siempre a su peso molecular medio numérico, siempre y cuando que en un caso individual no se indique otra cosa distinta. Los pesos moleculares se han de determinar mediante una cromatografía de penetrabilidad a través de un gel (GC) frente a un poli(etilenglicol) como patrón.

25 Unos agentes antiespumantes adecuados son de manera preferida unos agentes antiespumantes del tipo de aceites minerales y sus emulsiones, unos agentes antiespumantes del tipo de aceites de silicona y unas emulsiones de aceites de silicona, unos poli(alquilenglicoles), unos poli(alquilenglicol)-ésteres de ácidos grasos, unos ácidos grasos, unos alcoholes de valencia más alta, unos éteres de ácido fosfórico, una sílice que ha sido modificada a un carácter hidrófobo, el triestearato de aluminio, unas ceras polietilénicas y unas ceras de amidas.

30 Unos agentes conservantes biocidas se añaden para la estabilización de las formulaciones pigmentarias acuosas y para la evitación de una reproducción descontrolada de bacterias, algas y hongos. Unos biocidas apropiados como conservantes son formaldehído, ciertos compuestos que desprenden formaldehído, la metil-isotiazolinona, la clorometil-isotiazolinona, la benzoisotiazolinona, el bronopol, el dibromo-diciano-butano y un dióxido de titanio revestido con cloruro de plata.

35 Como sustancias tamponadoras y agentes reguladores del valor del pH pasan a emplearse, de manera preferida, ciertas/os bases y ácidos orgánicas/os o inorgánicas/os. Unas bases orgánicas preferidas son unas aminas, tales como p.ej. la etanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina, la N,N-dimetil-etanolamina, la diisopropil-amina, el 2-amino-2-metil-1-propanol o el dimetil-amino-metil-propanol. Unas bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, potasio y litio o el amoníaco.

40 Una recopilación acerca de unos habituales procedimientos, agentes tensioactivos y otros agentes auxiliares de la polimerización en emulsión la han proporcionada Peter A. Lovell y Mohamed S. El-Aasser, en la obra "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" [Polimerización en emulsión y polímeros en emulsión], que ha sido publicada por John Wiley and Sons, 1997.

45 Para la preparación de las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento, los componentes (A), (B) y eventualmente los componentes (C) y (D) se disponen previamente en un recipiente de reacción antes del comienzo de la reacción de polimerización o se añaden al recipiente de reacción durante o después de la reacción de polimerización.

50 Por lo general, el componente (B) se utiliza en unas proporciones de 0,01 a 7, de manera preferida de 0,1 a 5 y de manera especialmente preferida de 0,2 a 2 % en peso.

55 Por lo general, el componente (A) se utiliza en unas proporciones de 1,0 a 70,0, de manera preferida de 5,0 a 65,0 y de manera especialmente preferida de 30,0 a 60,0 % en peso.

60 El componente (B) se puede utilizar tanto a solas así como también en combinación con otros agentes emulsionantes aniónicos y no iónicos, ya conocidos a partir del estado de la técnica, tales como los que se han descrito al principio. La proporción de los agentes emulsionantes del estado de la técnica es entonces de manera preferida de 0,01 a 10, en particular de 0,1 a 5 y de manera especialmente preferida de 0,2 a 4 % en peso, referida al peso de los monómeros olefinicamente insaturados, que no son solubles en agua o solo lo son un poco.

Las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento muestran una pequeña formación de materiales coagulados durante y después de la polimerización y un mejoramiento de la estabilidad frente a la cizalladura, de la estabilidad térmica y de la estabilidad en almacenamiento, de la estabilidad frente a la congelación y descongelación y de la estabilidad frente a electrólitos, frente a unos cationes bi- y trivalentes tales como los de calcio, bario y aluminio. Las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento forman unas películas con una pequeña absorción de agua, un escaso empañamiento de color blanco en el caso del contacto con el agua, y unas buenas solideces frente a la fricción en húmedo y en seco.

De manera preferida, las dispersiones poliméricas conformes al invento se utilizan para la producción de pinturas y pinturas en dispersión, barnices en dispersión, tintas de impresión, en este caso por ejemplo unas tintas de estampación de géneros textiles, unas tintas para flexografía, para impresión decorativa o de huecograbado, unas tintas para papeles pintados, unos barnices diluibles con agua, mordientes para madera, sistemas para la protección de la madera y barnices para el revestimiento superficial de objetos a base de por ejemplo un metal, una madera, un material sintético, un vidrio, un material cerámico, un hormigón, un material textil, un papel o un caucho.

Una propiedad especial de las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento es su utilización para unos barnices de base para pintores artísticos para la tinción con unas pastas de matizado acuosas. Las pastas de matizado acuosas contienen usualmente unos pigmentos cromáticos, que al teñir a unos barnices de base acuosos para pintores artísticos pueden tender a una aglomeración. En el caso de la aplicación de los barnices matizados con un pincel, un rodillo o mediante una aplicación por atomización se puede llegar a la formación de franjas y a una imagen cromática inquieta causada por diferencias en los tonos cromáticos, que son causadas porque los pigmentos floclan en la pintura y durante el proceso de desecación, de tal manera que se reduce la fuerza cromática. Al realizar la aplicación de los barnices teñidos, los aglomerados de pigmentos son separados otra vez, pero de manera diferentemente fuerte, de tal modo que se llega a las diferencias observadas en los tonos cromáticos. En el laboratorio este fenómeno se simula en el ensayo de eliminación por frotamiento (en inglés Rubout), que se ha descrito en el documento US-3840383. Las dispersiones poliméricas acuosas conformes al invento se pueden utilizar como unos barnices de base para pintores artísticos, que son bien compatibles con las usuales pastas de matizado acuosas, no muestran ninguna eliminación por frotamiento al realizar la aplicación de las pinturas y tintas matizadas y muestran una alta fuerza cromática de los pigmentos cromáticos empleados.

Unas usuales pastas de matizado acuosas pueden contener pigmentos cromáticos orgánicos o inorgánicos.

Como una selección ilustrativa de pigmentos orgánicos especialmente preferidos, se han de citar en este caso unos pigmentos de negros de carbono, tales como p.ej. los negros de carbono de gas o de horno; unos pigmentos monoazoicos y disazoicos, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 214, Pigment Red (rojo) 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange (anaranjado) 13, Pigment Orange 34 ó Pigment Brown (pardo) 41; pigmentos de β -naftol y naftol AS, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38 ó Pigment Brown 1; unos pigmentos azoicos enlacados y de compuestos complejos azoicos con metales, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68 ó Pigment Orange 70; unos pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175; Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet (violeta) 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72 ó Pigment Brown 25; unos pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 139 ó Pigment Yellow 173; unos pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue (azul) 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Green (verde) 7 ó Pigment Green 36; unos pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 196, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 ó Pigment Orange 43; unos pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 169, Pigment Blue 56 ó Pigment Blue 61.

Unos pigmentos inorgánicos apropiados son, por ejemplo, óxidos de hierro, magnetitas, óxidos de hierro y manganeso, óxidos de cromo, azul ultramarino, óxidos de níquel o cromo, antimonio y titanio, rutilos de manganeso y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos del cobalto y del aluminio; pigmentos de rutilo en fase mixta; sulfuros de

5 los elementos de las tierras raras, espinelas del cobalto con níquel y zinc, espinelas que se basan en hierro y cromo con cobre, zinc así como manganeso, vanadato de bismuto, así como pigmentos en forma de mezclas. En particular se utilizan los pigmentos de Colour Index Pigment Yellow 184, Pigment Yellow 53, Pigment Yellow 42, Pigment Yellow Brown 24, Pigment Red 101, Pigment Blue 28, Pigment Blue 36, Pigment Green 50, Pigment Green 17, Pigment Black 11, Pigment Black 33 así como Pigment White 6. De manera preferida se utilizan también con frecuencia unas mezclas de pigmentos inorgánicos. Asimismo se utilizan con frecuencia unas mezclas de pigmentos orgánicos con pigmentos inorgánicos.

10 Los datos en tantos por ciento representan tantos por ciento en peso, siempre y cuando que no se haya indicado otra cosa distinta.

Ejemplos

15 Se preparan unas dispersiones poliméricas acuosas mediando utilización de unos agentes emulsionantes aniónicos y no iónicos según el procedimiento de polimerización en emulsión. A continuación, las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas se ensayan en cuanto a sus propiedades físicas y químicas y se utilizan para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco. Mediante 3 pastas de matizado distintas (de color azul, violeta y negro) se matizan las pinturas en dispersión de color blanco y se utilizan para la aplicación de una capa de pintura. Las capas de pintura se evalúan colorísticamente.

20 Ensayo de las dispersiones poliméricas

Contenido de materiales sólidos	Aprox. 7 - 9 g de la dispersión polimérica acuosa se pesan inicialmente en una cubeta de aluminio. La cubeta se seca durante 3 horas a 105 °C en el armario de desecación. Después de haberse enfriado en el desecador, la cubeta se pesa de nuevo y el contenido de materiales sólidos se determina por gravimetría.
Material coagulado	La dispersión polimérica global se filtra a través de un tamiz de 100 µm y a continuación se filtra a través de un tamiz de 40 µm. Para la aceleración del proceso de filtración, junto al filtro de succión se aplica el vacío de un chorro de agua. Se secan los dos filtros y el residuo se determina por gravimetría.
Tamaño de partículas	El tamaño de partículas de la dispersión polimérica se determina mediante un aparato de medición del tamaño de partículas Malvern Zetasizer de acuerdo con el procedimiento de dispersamiento dinámico de la luz.
Viscosidad	La viscosidad de la dispersión polimérica acuosa se mide con un viscosímetro Bohlin a una velocidad de cizalladura de 1/10 s ⁻¹ .
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	La dispersión polimérica acuosa se almacena durante 24 horas a -18°C y a continuación se descongela a 25 °C. Si la dispersión polimérica después de la descongelación forma otra vez una dispersión homogénea líquida, entonces el proceso se lleva a cabo en conjunto 5 veces.
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	La dispersión polimérica acuosa se almacena una semana a 60 °C y después de haberse enfriado se evalúa visualmente.
Estabilidad frente a electrolitos	52 g de una dispersión de un material sintético se dispone previamente en un vaso de precipitados con una capacidad de 250 ml y se añaden con precaución mediando agitación 52 g de una solución de CaCl ₂ al 5 %. Después de haberse completado la adición de la solución de CaCl ₂ , la mezcla se comprueba visualmente en cuanto a la formación de un material coagulado. Si la dispersión polimérica se flocula, entonces ella no es estable frente a electrolitos.

25 Formulación de las pinturas en dispersión de color blanco

N°	Componente	Composición/propiedad	en % en peso
1	Agua		18,1
2	Tylose [®] MH 10000 YP2, entidad SE Tylose	éter de celulosa, agente espesante	0,2
3	Mowiplus [®] XW 330, entidad Celanese	agente dispersante para pigmentos inorgánicos	0,3
4	D-Foam-R C 113, entidad Clariant	antiespumante para aceites minerales	0,2
5	dióxido de titanio Kronos [®] 2160, entidad Kronos	dióxido de titanio, pigmento de color blanco	20,0
6	Omycarb [®] 5 GU, entidad Omya	carbonato de calcio, material de carga	20,0

7	solución de amoníaco (al 25 %)	Alcalinización	0,2
8	dispersión polimérica acuosa procedente de los ejemplos	agente aglutinante	40,0
9	Tafigel [®] PUR 40, entidad Münzing, 1:9 en agua	agente espesante de uretano	0,4
10	Nipacide [®] BIT 10 W, entidad Clariant	benzotiazolinona, biocida	0,2
	Suma		100

Los componentes 1-4 se disponen previamente y se mezclan con ayuda de un disco disolvedor, después de esto, los componentes 5 y 6 se dispersan a unas altas velocidades del agitador para formar una dispersión pigmentaria (con un disolvedor de laboratorio con 3.000 rpm). A continuación, los componentes 7 - 10 se añaden mediando una agitación más lenta (con un disolvedor de laboratorio con 500 rpm). De las pinturas en dispersión de color blanco se valora la forma externa y se determina la viscosidad mediante un viscosímetro de cono y placa de la entidad Haake con una velocidad de cizalladura de 1/60 s⁻¹.

Matizado de las pinturas en dispersión

Para el ajuste de un determinado tono cromático, a las pinturas en dispersión de color blanco se les añaden unas pastas de matizado. Para la comprobación de la fuerza cromática y la compatibilidad de las pastas de matizado, en una lata se introducen 200 g de la pintura en dispersión matizada, que se compone de 98 % en peso de la pintura en dispersión de color blanco y de 2 % en peso de una pasta pigmentaria de color azul, y se homogeneiza durante 60 segundos en un Inkshaker 500 de la entidad Olbrich Know How, Hemer. Las pastas de matizado utilizadas tienen las siguientes composiciones.

Pasta pigmentaria de color azul

N°	Componente	Composición/propiedad	en % en peso
1	agua		32,8
2	Dispersogen [®] PTS, entidad Clariant	agente dispersivo	6,7
3	D-Foam-R C 740, entidad Clariant	agente antiespumante de aceite de silicona	0,3
4	Nipacide [®] BSM, entidad Clariant	benzotiazolinona, biocida	0,2
5	poliglicol G 300, entidad Clariant	agente humectante	10,0
6	Hostaperm [®] Blue B2G, entidad Clariant	pigmento de ftalocianina, Color Index PB 15:3	50,0
	Suma		100,0

Pasta pigmentaria de color violeta

N°	Componente	Composición/propiedad	en % en peso
1	agua		52,8
2	Dispersogen [®] PTS, entidad Clariant	agente dispersivo	6,7
3	D-Foam-R C 740, entidad Clariant	agente antiespumante de aceite de silicona	0,3
4	Nipacide [®] BSM, entidad Clariant	benzotiazolinona, biocida	0,2
5	poliglicol G 300, entidad Clariant	agente humectante	10,0
6	Hostaperm [®] Violet RL 02, entidad Clariant	pigmento de trifenodioxazina, Color Index PV 23	30,0
	Suma		100,0

Pasta pigmentaria de color negro

N°	Componente	Composición/propiedad	en % en peso
1	agua		39,5
2	Dispersogen [®] PTS, entidad Clariant	agente dispersivo	10,0
3	D-Foam-R C 740, entidad Clariant	agente antiespumante de aceite de silicona	0,3

4	Nipacide® BSM, entidad Clariant	benzoesotiazolinona, biocida	0,2
5	poliglicol G 300, entidad Clariant	agente humectante	10,0
6	Spezial Schwarz 4, entidad Evonik	pigmento de negro de carbono, Color Index PBk 7	40,0
	Suma		100,0

Para la determinación de la fuerza cromática y de la compatibilidad de las pastas cromáticas en la pintura en dispersión de color blanco, las pinturas en dispersión matizadas se extienden como un frote después de un día sobre un cartón de ensayo con un rasqueta de 120 µm en un aparato estirador de películas, modelo 509 MC de la entidad Erichsen GmbH, Hemer. Después de 7 minutos se lleva a cabo el ensayo "Rubout-Test" (= ensayo de eliminación por frotamiento) sobre la película de pintura que se está secando del modo que se describe en el documento US-3840383. Después de 24 horas, a partir la película completamente seca se determinan los valores colorimétricos con un espectrofotómetro Konica - Minolta modelo CM 3600.

10 Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato

Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes mediante adición a una recipiente de vidrio y mediando agitación.

- 15 215,4 g de agua totalmente desalinizada
- 25,0 g de una solución al 27 % de un nonil-fenol-poli(etilenglicol)-éter-sulfato, sal de sodio, con 25 unidades de óxido de etileno (Hostapal® BVQ 25, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica,
- 32,1 g de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen® LCN 287, de la entidad Clariant,
- 20 un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, (el componente (C)),
- 7,5 g de ácido acrílico (monómero del componente (A)),
- 15,0 g de ácido metacrílico (monómero del componente (A)),
- 15,0 g de metacrilamida (monómero del componente (A)),
- 25 412,0 g de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)),
- 338,0 g de estireno (monómero del componente (A)).

Paralelamente se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

- 35 374,0 g de agua totalmente desalinizada y
- 2,8 g de una solución al 27 % de un nonil-fenol-poli(etilenglicol)-éter-sulfato, sal de sodio con 25 unidades de óxido de etileno (Hostapal® BVQ 25, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica).

40 Bajo una atmósfera de nitrógeno y mediando agitación con un agitador de anclas, la solución del agente emulsionante se calienta a 80 °C en un recipiente de reacción, y se añaden 23,0 g de la solución de monómeros y 14,9 g de la solución de agentes iniciadores. Tan pronto como comience la reacción de polimerización por radicales, aumenta la temperatura de la mezcla de reacción y el calor de la reacción se evacúa mediante refrigeración del recipiente de reacción. La emulsión de monómeros restante y 29,7 g de la solución del agente iniciador se añaden dosificadamente en el transcurso de un período de tiempo de 3 horas a 80 °C. A continuación, se añaden otros

45 29,7 g de la solución del agente iniciador y se agita durante una hora a 80 °C. La dispersión polimérica acuosa obtenida se enfría a 60 °C, se añaden 21,4 g de una solución al 7 % del hidroperóxido de terc.-butilo y se agita durante otra hora a 60 °C, con el fin de polimerizar los monómeros que no han reaccionado lo más completamente que sea posible. Por el mismo motivo se añaden dosificadamente a continuación 30,0 g de una solución al 5 % de disulfito de sodio y se agita durante otra hora a 60 °C. Después de esto, se enfría la dispersión polimérica acuosa y

50 el valor del pH se ajusta a 7 - 8 con 37,5 g de una solución al 10 % de hidróxido de sodio.

Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	49,9 % en peso
Material coagulado	289 ppm
Tamaño de partículas	151,6 nm
Viscosidad	896 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color Blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	1,49 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	100 % (establecida como patrón)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	100 % (establecida como patrón)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	100 % (establecida como patrón)

5 Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato

Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes, mediante la adición a un recipiente de vidrio y mediando agitación:

10	215,4 g	de agua totalmente desalinizada
	25,0 g	de una solución al 27 % de un lauril-poli(etilenglicol)-éter-sulfato, sal de amonio con 8 unidades de óxido de etileno (Emulsogen [®] LA 083, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica),
15	32,1 g	de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen [®] LCN 287, de la entidad Clariant, un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, el componente (C)),
	7,5 g	de ácido acrílico (monómero del componente (A)),
	15,0 g	de ácido metacrílico (monómero del componente (A)),
	15,0 g	de metacrilamida (monómero del componente (A)),
20	412,0 g	de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)),
	338,0 g	de estireno (monómero del componente (A)).

25 Paralelamente se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

30	374,0 g	de agua totalmente desalinizada y
	2,8 g	de una solución al 27 % de un lauril-poli(etilenglicol)-éter-sulfato, sal de amonio con 8 unidades de óxido de etileno (Emulsogen [®] LA 083, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica).

35 La dispersión polimérica acuosa se prepara del mismo modo que en el Ejemplo 1. La dispersión polimérica acuosa se utiliza para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco, que a continuación se matiza en cada caso con la pasta pigmentaria de color azul, violeta y negro para la determinación de la fuerza cromática.

Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	51,8 % en peso
Material coagulado	193 ppm
Tamaño de partículas	121,4 nm
Viscosidad	1.970 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	1,22 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	97 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	106 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	97 % (en comparación con el Ejemplo 1)

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato

5 Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes, mediante la adición a un recipiente de vidrio y mediando agitación:

10 225,4 g de agua totalmente desalinizada,
15,0 g de una solución al 50 % de un poli(alquilenglicol)-éter-sulfato, sal de amonio (Emulsogen[®] PF 20 S, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica),
32,1 g de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen[®] LCN 287, de la entidad Clariant, un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, el componente (C)),
15 7,5 g de ácido acrílico (monómero del componente (A)),
15,0 g de ácido metacrílico (monómero del componente (A)),
15,0 g de metacrilamida (monómero del componente (A)),
412,0 g de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)),
338,0 g de estireno (monómero del componente (A)).

20 Paralelamente se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

25 375,3 g de agua totalmente desalinizada y
1,5 g de una solución al 50 % de un poli(alquilenglicol)-éter-sulfato, sal de amonio (Emulsogen[®] PF 20 S, de la entidad Clariant, un agente emulsionante de acuerdo con el estado de la técnica).

30 La dispersión polimérica acuosa se prepara del mismo modo que en el Ejemplo 1. La dispersión polimérica acuosa se utiliza para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco, que a continuación se matiza en cada caso con la pasta pigmentaria de color azul, violeta y negro para la determinación de la fuerza cromática.

Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	50,5 % en peso
Material coagulado	92 ppm
Tamaño de partículas	165,9 nm
Viscosidad	815 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

35 Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	1,09 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	114 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	159 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	112 % (en comparación con el Ejemplo 1)

Ejemplo 4

Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato conformes al invento

Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes mediante adición a un recipiente de vidrio y mediando agitación:

5	232,9 g 7,5 g	de agua totalmente desalinizada de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (1) con m = 66, n = 38 y M = hidrógeno (el componente (B))
10	32,1 g	de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen [®] LCN 287, de la entidad Clariant, un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, el componente (C)),
15	7,5 g 15,0 g 15,0 g 412,0 g 338,0 g	de ácido acrílico (monómero del componente (A)), de ácido metacrílico (monómero del componente (A)), de metacrilamida (monómero del componente (A)), de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)), de estireno (monómero del componente (A)).

20 Paralelamente se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

25	376,1 g 0,8 g	de agua totalmente desalinizada y de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (1) con m = 66, n = 38 y M = hidrógeno (el componente (B)).
----	------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

30 La dispersión polimérica acuosa se prepara del mismo modo que en el Ejemplo 1. La dispersión polimérica acuosa se utiliza para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco, que a continuación se matiza en cada caso con la pasta pigmentaria de color azul, violeta y negro para la determinación de la fuerza cromática.

Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	50,8 % en peso
Material coagulado	97 ppm
Tamaño de partículas	225,0 nm
Viscosidad	572 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	1,00 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	116 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	162 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	108 % (en comparación con el Ejemplo 1)

35 Ejemplo 5
Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato conformes al invento
Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes mediante adición a un recipiente de vidrio y mediando agitación:

40	202,9 g 37,5 g	de agua totalmente desalinizada de una solución al 20 % de una sal de sodio de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (I) con m = 66, n = 38 y M = sodio (Emulsogen [®] 4133, de la entidad Clariant, el componente (B)),
45	32,1 g	de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen [®] LCN 287, de la entidad Clariant, un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, el componente (C)),
	7,5 g 15,0 g	de ácido acrílico (monómero del componente (A)), de ácido metacrílico (monómero del componente (A)),

ES 2 550 231 T3

15,0 g de metacrilamida (monómero del componente (A)),
 412,0 g de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)),
 338,0 g de estireno (monómero del componente (A)).

5 Paralelamente, se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

10 373,1 g de agua totalmente desalinizada y
 3,8 g de una solución al 20 % de una sal de sodio de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (I) con $m = 66$, $n = 38$ y $M =$ sodio (Emulsogen[®] 4133, de la entidad Clariant, el componente (B)).

15 La dispersión polimérica acuosa se prepara del mismo modo que en el Ejemplo 1. La dispersión polimérica acuosa se utiliza para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco, que a continuación se matiza en cada caso con la pasta pigmentaria de color azul, violeta y negro para la determinación de la fuerza cromática.

Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	49,9 % en peso
Material coagulado	178 ppm
Tamaño de partículas	231,1 nm
Viscosidad	438 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

20 Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color Blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	0,84 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	107 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	148 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	103 % (en comparación con el Ejemplo 1)

Ejemplo 6

Dispersiones poliméricas de estireno y acrilato conformes al invento

25 Se preparan 1.060 g de una emulsión de monómeros que está constituida por los siguientes componentes mediante adición a un recipiente de vidrio y mediando agitación:

30 221,6 g de agua totalmente desalinizada
 18,8 g de una solución al 20 % de una sal de sodio de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (I) con $m = 66$, $n = 38$ y $M =$ sodio (Emulsogen[®] 4133, de la entidad Clariant, el componente (B)),
 32,1 g de un agente emulsionante no iónico (Emulsogen[®] LCN 287, de la entidad Clariant, un undecil-poli(etilenglicol)-éter con 28 unidades de óxido de etileno, el componente (C)),
 35 7,5 g de ácido acrílico (monómero del componente (A)),
 15,0 g de ácido metacrílico (monómero del componente (A)),
 15,0 g de metacrilamida (monómero del componente (A)),
 412,0 g de acrilato de 2-etil-hexilo (monómero del componente (A)),
 338,0 g de estireno (monómero del componente (A)).

40 Paralelamente, se prepara una solución del agente iniciador que se compone de 2,6 g del peroxodisulfato de amonio y 71,7 g de agua totalmente desalinizada. En un recipiente de reacción con una capacidad de 2 litros se disponen previamente los siguientes componentes:

45 373,1 g de agua totalmente desalinizada y
 3,8 g de una solución al 20 % de una sal de sodio de un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) que contiene grupos fosforados de acuerdo con la fórmula (I) con $m = 66$, $n = 38$ y $M =$ sodio (Emulsogen[®] 4133, de la entidad Clariant, el componente (B)).

La dispersión polimérica acuosa se prepara del mismo modo que en el Ejemplo 1. La dispersión polimérica acuosa se utiliza para la formulación de una pintura en dispersión de color blanco, que a continuación se matiza en cada caso con la pasta pigmentaria de color azul, violeta y negro para la determinación de la fuerza cromática.

5 Propiedades de la dispersión polimérica

Ensayo	Resultado
Contenido de materiales sólidos	50,0 % en peso
Material coagulado	342 ppm
Tamaño de partículas	249,5 nm
Viscosidad	371 mPas
Estabilidad frente a la congelación y la descongelación	estable después de 5 ciclos
Ensayo de la estabilidad en almacenamiento	Estable
Estabilidad frente a electrolitos	Estable

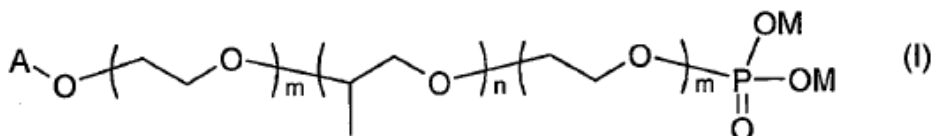
Utilización de la dispersión polimérica como un agente aglutinante de pigmentos

Ensayo	Resultado
Aspecto externo de la pintura en dispersión de color blanco	pasta homogénea, viscosa, de color blanco, bien aplicable por extensión
Viscosidad de la pintura en dispersión de color blanco	0,86 Pas
Fuerza cromática de la pintura matizada de color azul	113 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color violeta	148 % (en comparación con el Ejemplo 1)
Fuerza cromática de la pintura matizada de color negro	113 % (en comparación con el Ejemplo 1)

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones poliméricas acuosas, que contienen

- 5 (A) de 1,0 a 70,0 % en peso de un polímero constituido a base de por lo menos un monómero olefinicamente insaturado y que se prepara mediante una polimerización en emulsión,
- (B) de 0,01 a 7 % en peso de por lo menos un copolímero de bloques de poli(alquilenglicol) de la fórmula (I),



- 10 en la que
- A representa un átomo de hidrógeno o un grupo de fosfato $-PO_3M_2$,
- M representa un átomo de hidrógeno o un ion de sodio, potasio o amonio,
- 15 m representa un número de 1 a 100 y
- n representa un número de 3 a 100, y
- (E) agua.
- 20 2. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
- (C) de 0,01 a 5,0 % en peso de por lo menos un agente tensioactivo no iónico.
- 25 3. Dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contienen
- (D) de 0,01 a 10,0 % en peso de otros agentes auxiliares, que son usuales para la preparación de unas dispersiones poliméricas acuosas, seleccionados entre unos adicionales agentes humectantes, coloides protectores, disolventes, agentes antiespumantes, agentes conservantes, sustancias tamponadoras y agentes reguladores del valor del pH.
- 30 4. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente (C) se escoge entre el conjunto que se compone de
- unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos,
- unos compuestos etoxilados de di- y triestiril-fenoles
- 35 unos compuestos etoxilados de ácidos grasos,
- unos ésteres de poli(etilenglicoles) con ácidos grasos,
- unos compuestos etoxilados de alcanolamidas de ácidos grasos,
- unos copolímeros de bloques de OE/OP,
- unos productos de reacción por adición de alcoholes grasos y OE/OP, así como
- 40 unos compuestos etoxilados de alcoholes grasos rematados con grupos extremos.
5. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el componente (C) comprende unos alcoholes de C_8 - C_{22} etoxilados, lineales o ramificados, saturados o insaturados con 1 hasta 100 grupos etoxi.
- 45 6. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, que tiene una viscosidad de 10 a 10.000 mPas, determinada con un viscosímetro de cono y placa, con una velocidad de cizalladura de $1/10 \text{ s}^{-1}$.
7. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en la que el componente B está contenido en una proporción de 0,01 a 7, de manera preferida de 0,1 a 5 y de manera especialmente preferida de 0,2 a 2 % en peso.
- 50 8. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en la que el componente A está contenido en una proporción de 1,0 a 70,0, de manera preferida de 5,0 a 65,0 y de manera especialmente preferida de 30,0 a 60,0 % en peso.
- 55 9. Dispersión polimérica acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, que contiene agua hasta 100 % en peso.

10. Utilización de unas dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 como agentes aglutinantes de pigmentos para la preparación de unas formulaciones, que contienen por lo menos un pigmento inorgánico u orgánico.

5