

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 553 087**

(51) Int. Cl.:

**C08F 220/28** (2006.01)  
**C08F 230/08** (2006.01)  
**C09D 133/06** (2006.01)  
**C09D 143/04** (2006.01)  
**C09J 133/06** (2006.01)  
**C09J 143/04** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2012 E 12756208 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2760898**

---

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de una dispersión de polímero acuosa**

(30) Prioridad:

**28.09.2011 EP 11183143**

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

**04.12.2015**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**BURK, YENI;  
MANGEL, TIMO;  
LIEDY, REINER;  
FEIL, MARTINA y  
MORARU, BOGDAN**

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 553 087 T3**

---

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una dispersión de polímero acuosa

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un polímero P mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, que

5 se caracteriza porque se usa

$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un ácido monocarboxílico o dicarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado y/o de al menos una amida de ácido monocarboxílico o dicarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros A)
$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un compuesto que contiene grupo silano monoetilénicamente insaturado (monómeros B)
$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un acrilato y/o metacrilato de hidroxialquilo (monómeros C)
$\geq 0$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un monómero de acción reticulante con al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados (monómeros D)
$\geq 30$ y $\leq 75$ % en peso	de al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo $\leq 30$ °C (monómeros E) y que se diferencia de los monómeros A a D, y
$\geq 20$ y $\leq 69,7$ % en peso	de al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo $\geq 50$ °C (monómeros F) y que se diferencia de los monómeros A a D,

sumando las cantidades de los monómeros A a F el 100 % en peso.

Así mismo, son objeto de la presente invención las propias dispersiones de polímero acuosas que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento y los polvos de polímero a los que puede accederse a partir de las mismas así como el uso de las dispersiones de polímero acuosas y de los polvos de polímero en los más diversos campos de aplicación, en particular como componente esencial en adhesivos para baldosas.

En el caso del uso de los polímeros a base de dispersiones de polímero acuosas para la producción de adhesivos para baldosas, ha de partirse del siguiente estado de la técnica.

Así, el documento EP-A 35332 da a conocer el uso de dispersiones de polímero acuosas, cuyos polímeros contienen hasta el 10 % en peso de ácidos etilénicamente insaturados así como del 0,1 al 1,0 % en peso de compuestos de silicio etilénicamente insaturados en forma polimerizada, como adhesivos resistentes al agua para baldosas cerámicas.

Son objeto del documento EP-A 366969 masas de sellado y adhesivos para baldosas cerámicas con una adecuada adherencia en húmedo, que contienen como componentes esenciales partículas de plástico presentes en dispersión acuosa, que contienen obligatoriamente del 0,1 al 4 % en peso de un mercaptosilano saturado.

El documento EP-A 640630 describe dispersiones de plástico acuosas modificadas con silicio para el uso en masas adhesivas con una adherencia en húmedo deseada, para cuya preparación, además de vinilsilanos, se usan monómeros de endurecimiento y de ablandamiento ácido carboxílico etilénicamente insaturado y sus amidas.

En el documento EP-A 1147139 se describen dispersiones de copolímero acuosas, que se componen esencialmente de una dispersión acuosa de un copolímero específico que, además de los ésteres alquílicos, que funcionan como monómeros principales, de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y compuestos vinilaromáticos, contienen obligatoriamente también, respectivamente, del 0,05 al 10 % en peso de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sus amidas y compuestos etilénicamente insaturados de acción reticulantes así como opcionalmente otros compuestos etilénicamente insaturados en forma polimerizada. Los recubrimientos obtenidos con las dispersiones de copolímero acuosas mencionadas presentarán una baja absorción de agua así como un buen alargamiento de rotura y una buena relajación tras un alargamiento definido.

Las dispersiones de polímero que contienen silicio y su uso para la producción de recubrimientos, sellos y pegaduras resistentes al agua y estables frente al calor, tal como en particular pegaduras de baldosas se dan a conocer en el documento EP-A 1180530. Además de los polímeros que presentan grupos silano hidrolizables, la dispersión de polímero acuosa presenta obligatoriamente también compuestos con grupos urea o tiourea.

El documento EP-A 1732997 describe polímeros de aglutinante procesables con poco olor, libres de disolvente y su uso en masas de recubrimiento. Los polímeros que se dan a conocer se producen mediante polimerización de una mezcla de monómeros que se compone de acrilato de 2-etilhexilo, de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo  $> 50$  °C, de al menos un monómero que contiene grupo ácido así como opcionalmente de al menos un monómero, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo  $< 10$  °C o de un monómero, que presenta al menos un grupo hidroxi, ceto y/o silano en la cadena lateral.

No obstante, los sistemas de aglutinante acuosos del estado de la técnica no pueden satisfacer por completo todas las propiedades técnicas de aplicación, tal como en particular el tiempo de procesamiento disponible (tiempo abierto), la adherencia de baldosas cerámicas a superficies así como su resistencia a la cizalladura después de almacenamiento en agua.

5 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar dispersiones de polímero acuosas que en el caso de su uso como constituyente de un adhesivo para baldosas, garanticen un tiempo de procesamiento prolongado, una mayor adherencia de baldosas cerámicas a superficies así como una resistencia a la cizalladura mejorada después de almacenamiento en agua de las baldosas pegadas.

10 El objetivo se resolvió mediante una dispersión de polímero acuosa, a la que puede accederse de acuerdo con el procedimiento definido al principio.

La dispersión acuosa de un polímero P (dispersión de polímero P acuosa) se obtiene mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de

	$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un monómero A
	$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un monómero B
15	$\geq 0,1$ y $\leq 5,0$ % en peso	de al menos un monómero C
	$\geq 0$ y $\leq 5,0$ % en peso de	al menos un monómero D
	$\geq 30$ y $\leq 75$ % en peso	de al menos un monómero E y
	$\geq 20$ y $\leq 69,7$ % en peso	de al menos un monómero F,

sumando las cantidades de los monómeros A a F el 100 % en peso.

20 La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito anteriormente repetidas veces y, por lo tanto, es suficientemente conocida por el experto [véase para ello Emulsionspolymerisation in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales tiene lugar habitualmente de tal manera que se distribuyen de manera dispersa 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 y se polimerizan por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua. Con frecuencia, en las dispersiones de polímero acuosas obtenidas se reducen los contenidos residuales de monómeros etilénicamente insaturados sin reaccionar mediante procedimientos químicos y/o físicos igualmente 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, DEA 19840586 y 19847115], el contenido de sólidos de polímero se ajusta mediante dilución o concentración hasta un valor deseado o se añade a la dispersión de polímero acuosa otros aditivos habituales, tal como, por ejemplo aditivos bactericidas, modificadores de la espuma o de la viscosidad. De este modo de proceder general se diferencia la preparación de una dispersión acuosa del polímero P únicamente en el uso específico de los monómeros mencionados anteriormente A a F. A este respecto se entiende que para la preparación del polímero P en el contexto del presente documento, también estarán abarcados modos de proceder de siembra, por etapas y en gradiente habituales para el experto.

Como monómeros A se tienen en cuenta ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> α,β-monoetilénicamente insaturados tal como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico. Los monómeros A comprenden en cambio también los anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados correspondientes, tal como por ejemplo anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaleico. Preferentemente, el monómero A que contiene grupo ácido se selecciona del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, prefiriéndose especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico especialmente. Naturalmente, los monómeros A comprenden también las sales solubles en agua completa o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metal alcalino o sales de amonio, de los ácidos mencionados anteriormente.

Como monómeros A se tienen en cuenta además todas las amidas de ácido monocarboxílico o dicarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> α,β-monoetilénicamente insaturado. Así mismo, entre los monómeros A figuran los compuestos mencionados anteriormente, cuyo grupo amida de ácido carboxílico está sustituido con un grupo alquilo o un grupo metilol. Ejemplos de monómeros A de este tipo son las amidas o diamidas de los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> α,β-monoetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo acrilamida, metacrilamida, amida de ácido etilacrílico, monoamida o diamida de ácido itacónico, amida de ácido alilacético, monoamida o diamida de ácido crotónico, amida de ácido vinilacético, mono o diamida de ácido fumárico, mono o diamida de ácido maleico así como mono o diamida de ácido 2-metilmaleico. Ejemplos de amidas de ácido monocarboxílico o dicarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> α,β-monoetilénicamente insaturado, cuyo grupo amida de ácido carboxílico

están sustituidos con un grupo alquilo o un grupo metilol, son N-alquilacrilamidas y N-alquilmetacrilamidas, tal como por ejemplo N-terc-butilacrilamida y -metacrilamida, N-metilacrilamida y -metacrilamida así como N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida. Monómeros A amídicos preferidos son acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida, prefiriéndose en particular metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida en particular.

- 5 Como monómeros A se prefieren sin embargo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico, prefiriéndose especialmente ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros A asciende a  $\geq 0,1$  y  $\leq 5,0$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 3,0$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 1,0$  y  $\leq 2,5$  % en peso.

- 10 Como monómeros B se tienen en cuenta todos los compuestos que contienen grupo silano monoetilénicamente insaturado. Con especial ventaja, los monómeros B presenta un grupo silano hidrolizable. De manera ventajosa, los grupos silano hidrolizables contienen al menos un grupo alcoxi o un átomo de halógeno, tal como por ejemplo cloro. De acuerdo con la invención, monómeros B que puede usarse de manera ventajosa se dan a conocer en el documento WO 2008/150647, página 9, líneas 5 a 25. Mediante su referencia expresa, estos monómeros B se considerarán parte constituyente de la presente descripción. Con especial ventaja, sin embargo, el monómero B se selecciona del grupo que comprende viniltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetsilano y viniltretoxisilano.

La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros B asciende a  $\geq 0,1$  y  $\leq 5,0$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 2,0$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 1,5$  % en peso.

- 20 Como monómeros C pueden usarse en principio todos los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo, de manera ventajosa acrilatos y/o metacrilatos de hidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente acrilatos y/o metacrilatos de hidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y especialmente de manera ventajosa acrilatos y/o metacrilatos de hidroxi-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, considerándose en el contexto de este documento también como monómeros C los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, es decir, que han reaccionado con óxidos de alqueno (esencialmente óxido de etileno y óxido de propileno). Con ventaja, el al menos un monómero C se selecciona del grupo que comprende monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo. En particular de manera ventajosa se usa acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo, prefiriéndose especialmente acrilato de 2-hidroxietilo.

- 30 La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros C asciende a  $\geq 0,1$  y  $\leq 5,0$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 3,0$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 0,5$  y  $\leq 2,0$  % en peso.

- Como monómeros D se tienen en cuenta todos los compuestos que presentan al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alquenilo. Especialmente son ventajosos a este respecto los diésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados entre los que se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, tri-ésteres de alcoholes trihidroxilados con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo triacrilato de glicerol, trimetacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En particular se prefieren diacrilato de 1,4-butilenglicol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno.

La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros D asciende a  $\geq 0$  y  $\leq 5,0$  % en peso y preferentemente  $\geq 0$  y  $\leq 1,0$  % en peso.

- Como monómeros E se tienen en cuenta todos los monómeros etilénicamente insaturados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítreo  $\leq 30$  °C y que se diferencian de los monómeros A a D. Monómeros E adecuados son por ejemplo compuestos de dieno C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, metacrilato de alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato y metacrilato de cicloalquio C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, maleinato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y/o fumarato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, vinil éteres de alcano C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> ramificadas y no ramificadas. De manera ventajosa se usan aquellos monómeros E, cuyos homopolímeros presentan valores de Tg < 0 °C. En particular de manera ventajosa se usan como monómeros E acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-ethylhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-ethylhexilo, maleinato de di-n-butilo, fumarato de di-n-butilo, prefiriéndose en particular acrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo.

La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros E asciende a  $\geq 30$  y  $\leq 75$  % en peso, preferentemente  $\geq 40$  y  $\leq 65$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 45$  y  $\leq 60$  % en peso.

Como monómeros F se tienen en cuenta todos los monómeros etilénicamente insaturados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítreo  $\geq 50$  °C y que se diferencian de los monómeros A a D. Monómeros F

5 adecuados son por ejemplo monómeros vinilaromáticos, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y compuestos de nitrilo etilénicamente insaturados. Por monómeros vinilaromáticos se entiende en particular derivados de estireno o de  $\alpha$ -metilestireno, en los que el núcleo de fenilo está sustituido opcionalmente con 1, 2 o 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, halógeno, en particular bromo o cloro y/o grupos metoxilo. En el caso de los compuestos de nitrilo etilénicamente insaturados se trata esencialmente los nitrilos que se derivan de los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos en particular C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, mencionados anteriormente, tal como por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido maleico-dinitrilo y/o ácido fumárico-dinitrilo, prefiriéndose especialmente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Se prefieren aquellos monómeros, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítreo  $\geq 80$  °C. Monómeros especialmente preferidos son estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-terc-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metacrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, pero por ejemplo también terc-butilvinil éter o ciclohexilvinil éter, prefiriéndose en particular sin embargo metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo.

10 La cantidad usada de acuerdo con el procedimiento de monómeros F asciende a  $\geq 20$  y  $\leq 69,7$  % en peso, preferentemente  $\geq 30$  y  $\leq 58,5$  % en peso y en particular preferentemente  $\geq 30$  y  $\leq 53$  % en peso.

15 Con ventaja, el al menos un monómero E se selecciona del grupo que comprende compuesto de dieno C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> alifático conjugado, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, metacrilato de alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, maleinato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y fumarato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y el al menos un monómero F se selecciona del grupo que comprende monómero vinilaromático y metacrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, prefiriéndose en particular acrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de n-butilo, y/o acrilato de etilo como monómeros E y metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo como monómeros F.

20 Con la temperatura de transición vítreo Tg, quiere decirse en el contexto de este documento el valor límite de la temperatura de transición vítreo, al que tiende según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La Tg se determina de acuerdo con el procedimiento de DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición de punto medio, norma DIN 53 765). Los valores de Tg para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se exponen por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, tomo 5, vol. A21, pág. 169; otras fuentes para temperaturas de transición vítreo de homopolímeros las constituyen por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1<sup>a</sup> Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2<sup>a</sup> Ed. J.Wiley, Nueva York 1975, y 3<sup>a</sup> Ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

25 Por grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> se entenderán en el contexto de este documento restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, terc-pentilo n-hexilo, 2-ethylhexilo, n-nonilo o n-decilo. Por grupos cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> se entienden preferentemente grupos ciclopentilo o ciclohexilo, que pueden estar opcionalmente sustituidos con 1, 2 o 3 grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

30 De manera ventajosa, para la preparación de la dispersión de polímero P se usa

45	$\geq 0,5$ y $\leq 3,0$ % en peso	de al menos un monómero A
	$\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso	de al menos un monómero B
	$\geq 0,5$ y $\leq 3,0$ % en peso	de al menos un monómero C
	$\geq 0$ y $\leq 1,0$ % en peso	de al menos un monómero D
	$\geq 40$ y $\geq 65$ % en peso	de al menos un monómero E, y
	$\geq 30$ y $\leq 58,5$ % en peso	de al menos un monómero F

35 y en particular de manera ventajosa

50	$\geq 1,0$ y $\leq 2,5$ % en peso	de al menos un monómero A
	$\geq 0,5$ y $\leq 1,5$ % en peso	de al menos un monómero B
	$\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso	de al menos un monómero C
	$\geq 0$ y $\leq 1,0$ % en peso	de al menos un monómero D
	$\geq 45$ y $\leq 60$ % en peso	de al menos un monómero E, y
55	$\geq 30$ y $\leq 53$ % en peso	de al menos un monómero F,

40 usándose de manera especialmente preferente

5	$\geq 1,0$ y $\leq 2,5$ % en peso $\geq 0,5$ y $\leq 1,5$ % en peso $\geq 0,5$ y $\leq 2,0$ % en peso $\geq 45$ y $\leq 60$ % en peso $\geq 30$ y $\leq 53$ % en peso	de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de viniltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetilsilano y/o viniltriacetoxisilano de acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo de acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, y/o acrilato de etilo, y de metacrilato de metilo, estireno y/o metacrilato de terc-butilo.
---	---	--

Es de importancia que en el contexto de este documento, los porcentajes de cantidades de monómeros usados para la preparación del polímero P, corresponderán al porcentaje de estos monómeros en el polímero P polimerizado.

Los polímeros P obtenidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden presentar en principio temperaturas de transición vítreas  $T_g$  en el intervalo de  $\geq -70$  y  $\leq 150$  °C. Con ventaja, los monómeros A, B, C, E y F se seleccionan de tal tipo y en tal cantidad que únicamente los polímeros producidos a partir de los mismos presenten una temperatura de transición vítreas  $T_g$  en el intervalo de  $\geq -50$  y  $70$  °C y de manera ventajosa en el intervalo de  $\geq -20$  y  $\leq 30$  °C.

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, tomo 19, página 18, 4<sup>a</sup> edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), es válido para la temperatura de transición vítreas de polímeros mixtos a lo sumo débilmente reticulados con 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 vítreas de los polímeros construidos en cada caso sólo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítreas de estos homopolímeros de la mayoría de los monómeros etílenicamente insaturados son conocidas (o pueden determinarse experimentalmente de manera sencilla en sí conocida) y se exponen por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1<sup>a</sup> Ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2<sup>a</sup> Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3<sup>a</sup> Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

Es esencial que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de acuerdo con la invención también puede llevarse a cabo en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia del 0,01 al 3 % en peso, con frecuencia del 0,02 al 2 % en peso y a menudo del 0,04 al 1,5 % en peso de una semilla de polímero, en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total.

Una semilla de polímero se usa en particular entonces cuando el tamaño de partícula de las partículas de polímero que van a producirse por medio de una polimerización en emulsión acuosa por radicales debe ajustarse de manera controlada (véase para ello por ejemplo el documento US-A 2520959 y el documento US-A 3397165). En particular se usa una semilla de polímero, cuyas partículas de semilla de polímero presentan una distribución de tamaño de partícula estrecha y diámetros promedio en peso  $D_w \leq 100$  nm, con frecuencia de  $\geq 5$  nm a  $\leq 50$  nm y a menudo de  $\geq 15$  nm a  $\leq 35$  nm. La determinación de los diámetros de partícula promedio en peso es conocida por el experto y tiene lugar por ejemplo a través de los procedimientos de la ultracentrifugación analítica. Por diámetro de partícula promedio en peso se entiende en este documento el valor  $D_{w50}$  promedio en peso determinado de acuerdo con el método de la ultracentrifugación analítica (véase para ello S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Por distribución de tamaño de partícula estrecha se entenderá en el contexto de este documento cuando la relación de los diámetros de partícula promedio en peso  $D_{w50}$  y los diámetros de partícula promedio en número  $D_{n50}$  [ $D_{w50}/D_{n50}$ ], determinada de acuerdo con el método de la ultracentrifugación analítica, es  $< 2,0$ , preferentemente  $< 1,5$  y en particular preferentemente  $< 1,2$  o  $< 1,1$ .

Habitualmente, la semilla de polímero se usa en forma de una dispersión de polímero acuosa. Los datos de cantidades mencionados anteriormente se refieren a este respecto al porcentaje de sólidos de polímero de la dispersión de semilla de polímero acuosa.

Si se usa una semilla de polímero, entonces se usa de manera ventajosa una semilla de polímero extraña. A diferencia de una denominada semilla de polímero *in situ*, que se produce antes del comienzo de la verdadera polimerización en emulsión en el recipiente de reacción y que, por regla general, presenta la misma composición monomérica que el polímero producido mediante la posterior polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se entiende por una semilla de polímero extraña una semilla de polímero que se produjo en una etapa de reacción separada y cuya composición monomérica es distinta de la del polímero producido mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, lo que, sin embargo, no significa otra cosa sino que para la preparación de la semilla de polímero extraña y para la preparación de la dispersión de polímero acuosa se usan diferentes monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una semilla de polímero extraña es conocida para el experto y tiene lugar habitualmente de tal manera que se dispone una cantidad relativamente pequeña de monómeros así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes en un recipiente de reacción y se añade a la temperatura de reacción una cantidad suficiente de iniciador de

polimerización.

De acuerdo con la invención preferentemente se usa una semilla extraña de polímero con una temperatura de transición vítreo  $\geq 50$  °C, con frecuencia  $\geq 60$  °C o  $\geq 70$  °C y a menudo  $\geq 80$  °C o  $\geq 90$  °C. En particular se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o una semilla de polímero de poli(metacrilato de metilo).

- 5 La cantidad total de semilla de polímero extraña puede disponerse en el recipiente de polimerización. En cambio, es también posible disponer únicamente una cantidad parcial de la semilla de polímero extraña en el recipiente de polimerización y añadir la cantidad restante que queda durante la polimerización junto con los monómeros A a F. En caso necesario, puede añadirse también la cantidad de semilla de polímero total en el transcurso de la polimerización. Preferentemente, la cantidad total de semilla de polímero extraña se dispone antes del inicio de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización.

Para la preparación de la dispersión de polímero P acuosa de acuerdo con la invención puede disponerse la cantidad total de los monómeros A a F (cantidad de monómeros total) en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización. En cambio, también es posible, disponer opcionalmente sólo una cantidad parcial de los monómeros A a F en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces después del inicio de la polimerización en las condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales añadir la cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente conforme al consumo de manera continua con flujos de cantidades constantes o variables o de manera discontinua. Naturalmente, es también posible añadir la cantidad de monómeros total en las condiciones de polimerización al medio acuoso. A este respecto, puede tener lugar en cada caso la dosificación de los monómeros A a F como corrientes individuales separadas, como mezclas (parciales) heterogéneas u homogéneas o como emulsión de monómeros. Con ventaja se dosifican los monómeros A a F en forma de una mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión de monómeros acuosa.

Para la preparación de la dispersión de polímeros P acuosa usada de acuerdo con la invención se usan conjuntamente agentes auxiliares de dispersión, que mantienen distribuidas de forma dispersa tanto las gotas de monómero, como también las partículas de polímero formadas en el medio acuoso y, de este modo garantizan la estabilidad de la dispersión de polímero P acuosa generada. Como agentes auxiliares de dispersión se tienen en cuenta tanto los coloides protectores usados habitualmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales como emulsionantes.

30 Coloides protectores adecuados son por ejemplo copolímeros que contienen poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de polí(ácidos acrílicos) y polí(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 homo- y copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinylimidazol, 2-vinylimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que portan grupos amina, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

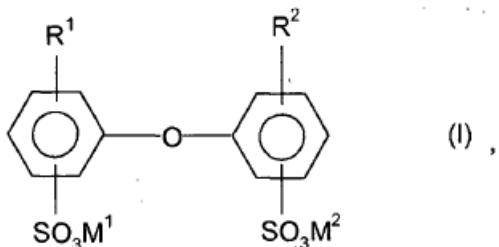
Naturalmente pueden usarse también mezclas de coloides protectores y/o emulsionantes. Con frecuencia se usan como agente auxiliares de dispersión exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran habitualmente por debajo de 1000. Pueden ser de naturaleza tanto iónica, catiónica como no iónica. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deberán ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que en caso de duda puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. En general los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Esto mismo es válido también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos, en la mayoría de los casos, no son compatibles entre sí. Una visión general de emulsionantes adecuados se encuentra Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

De acuerdo con la invención se usan como agentes auxiliares de dispersión sin embargo en particular emulsionantes.

Emulsionantes no iónicos corrientes son por ejemplo mono-, di- y tri-alquilenoles etoxilados (grado de OE: 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® A (etoxilatos de alcohol graso C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>, grado de OE: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>, grado de OE: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>, grado de OE: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>10</sub>, grado de OE: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO etoxilatos de oxoalcohol (C<sub>13</sub>, grado de OE: 3 a 20) de la empresa BASF AG.

55 Emulsionantes aniónicos habituales son por ejemplo sales de metal alcalino y sales de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilenoles 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 además compuestos de fórmula general (I)



en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son átomos de H o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y no son al mismo tiempo átomos de H, y  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I),  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  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, no siendo  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  al mismo tiempo dos átomos de H.  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Especialmente son ventajosos compuestos (I), en los que  $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  son sodio,  $\text{R}^1$  es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y  $\text{R}^2$  es un átomo de H o  $\text{R}^1$ . Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los Compuestos (I) se conocen en general, por ejemplo por el documento USA 4269749, pueden obtenerse en el mercado.

Emulsionantes activos catiónicos adecuados son sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternario, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amino, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que presentan regla general un resto alquilo, alquilarilo o heterocíclico C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamonio o el sulfato correspondiente, los sulfatos o acetatos de los distintos ésteres de 2-(N,N,N-trimetil-amonio)etilparafina, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N,N-diester-N,N-dimetilamonio así como el tensioactivo Gemini disulfato de N,N'-(laurildimiel)etilendiamina, sulfato de alquil-N-metilamonio de grasa de sebo etoxilado y oleilamina etoxilado (por ejemplo Uniperol® AC de la empresa BASF SE, aproximadamente 11 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 grupos opuestos aniónicos son lo menos nucleófilos posible, tal como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, tales como por ejemplo acetato, trifluoroacetato, tricloracetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, tales como por ejemplo metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-toluenosulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Los emulsionantes usados preferentemente como agentes auxiliares de dispersión se usan de manera ventajosa en una cantidad total de  $\geq 0,005$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,01$  y  $\leq 5$  % en peso, en particular  $\geq 0,1$  y  $\leq 3$  % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

La cantidad total de los coloides protectores usados como agentes auxiliares de dispersión adicionalmente o en lugar de los emulsionantes asciende con frecuencia a  $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso y con frecuencia  $\geq 0,2$  y  $\leq 25$  % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

35 Preferentemente se usan sin embargo emulsionantes aniónico y/o no iónicos y en particular preferentemente emulsionantes aniónicos como agentes auxiliares de dispersión.

Para la preparación de la dispersión de polímeros P de acuerdo con la invención puede disponerse la cantidad total del agente auxiliar de dispersión en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización. En cambio, también es posible, opcionalmente disponer sólo una cantidad parcial del agente auxiliar de dispersión en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces añadir de manera continua o discontinua en las condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales la cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente del agente auxiliar de dispersión. Preferentemente la adición de la cantidad principal o de la cantidad total de agentes auxiliares de dispersión tiene lugar en forma de una emulsión de monómero acuosa.

45 La iniciación de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales tiene lugar por medio de un iniciador de polimerización por radicales (iniciador de radicales). A este respecto puede tratarse en principio tanto de peróxidos como de compuestos azo. Naturalmente se tienen en cuenta también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o amonio del ácido peroxodisulfúrico, tal como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio-, -potasio- o amonio o peróxidos orgánicos, tales como alquilhidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, p-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diariilo, tales como peróxido de di-

terc-butilo o di-cumilo. Como azocompuesto se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitril), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas de 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, tales como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sulfito 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 formaldehido, por ejemplo sulfoxilato de potasio- y/o sodio-formaldehído, sales alcalinas, en especial sales de potasio y/o de sodio ácidos sulfínicos alifáticos y hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II)-amonio, fosfato de hierro (II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidrioxacetona. 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 0,1 al 2 % en peso.

Para la preparación de la dispersión de polímeros P de acuerdo con la invención puede disponerse la cantidad total del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización. En cambio, también es posible, disponer opcionalmente sólo una cantidad parcial del iniciador de radicales en el medio de reacción acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización y entonces añadir de manera continua o discontinua en las condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales la cantidad total o la cantidad residual que queda opcionalmente conforme al consumo.

Por inicio de la reacción de polimerización se entiende el principio de la reacción de polimerización de los presentes monómeros en el recipiente 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 la adición de iniciador de radicales a la mezcla de polimerización acuosa en el recipiente de polimerización en las condiciones de polimerización. En cambio, también es posible que una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de radicales se añada a la mezcla de polimerización acuosa que contiene los monómeros dispuestos previamente en el recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para iniciar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura y después ajustarse en la mezcla de polimerización acuosa condiciones de polimerización. En las condiciones de polimerización se entienden a este respecto en general aquellas temperaturas y presiones a las que transcurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con suficiente velocidad de polimerización. Dependen en particular del iniciador de radicales usado. De manera ventajosa el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de modo que el iniciador de radicales presenta un periodo de semidesintegración de < 3 horas, en particular de manera ventajosa < 1 hora y muy especialmente de manera ventajosa < 30 minutos y a este respecto se encuentran disponibles siempre radicales iniciadores suficientes para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales 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, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular preferentemente de 70 a 95 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede llevarse a cabo a una presión inferior, igual o mayor que 1 atm [1,013 bar (absoluta), presión atmosférica], de modo que la temperatura de polimerización puede superar 100 °C y ascender hasta 170 °C. En el caso de presencia de monómeros A a F con un bajo punto de ebullición se lleva a cabo la polimerización en emulsión preferentemente a presión elevada. A este respecto, la presión puede adoptar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absoluta) o valores aún superiores. Si la polimerización en emulsión se lleva a cabo en subpresión, se ajustan presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y a menudo 850 mbar (absoluta). De manera ventajosa, la polimerización en emulsión acuosa por radicales se lleva a cabo a 1 atm con exclusión de oxígeno, en particular bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

Con especial ventaja, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar de tal manera que los monómeros A a F se hacen reaccionar en las condiciones de polimerización hasta una conversión de ≥ 95 % en peso, de manera ventajosa de ≥ 99 % en peso y en particular de manera ventajosa de ≥ 99,5 % en peso. La determinación de la conversión monomérica es conocida por el experto y tiene lugar en particular mediante procedimientos calorimétricos de reacción y/o espectroscópicos. Con frecuencia es ventajoso cuando la dispersión de polímero P acuosa obtenida tras finalizar la polimerización se somete a un tratamiento posterior para la reducción del contenido de monómero residual. A este respecto el tratamiento posterior tiene lugar o bien químicamente, 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 físicamente, por ejemplo mediante separación de la dispersión de polímero P acuosa con vapor de agua o gas inerte. Procedimientos químicos y/o físicos correspondientes son habituales para 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 sin reaccionar se eliminan de la dispersión acuosa de polímero también otros constituyentes orgánicos volátiles perturbadores (los denominados VOC [compuestos orgánicos volátiles (*volatile organic compounds*)]).

El medio de reacción acuoso puede comprender en principio también en menores cantidades (< 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.

- 5 Además de los componentes mencionados anteriormente pueden usarse durante la polimerización en emulsión opcionalmente también compuestos que transfieren cadenas de radicales, para reducir o controlar el peso molecular de los polímeros P accesibles mediante la polimerización. A este respecto se usan esencialmente compuestos halogenados 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, dibromodicitrormetano, 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-pantanotiol, 2-pantanotiol, 3-pantanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pantanotiol, 3-metil-2-pantanotiol, 4-metil-2-pantanotiol, 2-metil-3-pantanotiol, 3-metil-3-pantanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-ethyl-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 demás compuestos de azufre descritos en Polymerhandbook 3<sup>a</sup> 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 divinilmethano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, tal como por ejemplo tolueno. En cambio, también es posible usar mezclas de compuestos de transferencia de cadena de radicales mencionados anteriormente no perjudiciales.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

Es favorable cuando una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales usado opcionalmente se suministra al medio de reacción acuoso antes del inicio de la polimerización por radicales.

Además, una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadena de radicales puede suministrarse al medio de reacción acuoso de manera ventajosa también junto con los monómeros A a F durante la polimerización.

Las dispersiones de polímero P acuosas accesibles mediante la polimerización en emulsión de acuerdo con la invención presentan habitualmente un contenido de sólidos de polímero de  $\geq 10$  y  $\leq 70$  % en peso, con frecuencia  $\geq 20$  y  $\leq 65$  % en peso y a menudo  $\geq 25$  y  $\leq 60$  % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión de polímero acuosa. El diámetro de partícula promedio en número determinado a través de la dispersión de luz cuasielástica (norma ISO 13 321) (promedio z acumulado) se encuentra por regla general en el intervalo entre  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm, con frecuencia en el intervalo entre  $\geq 10$  y  $\leq 500$  nm y a menudo en el intervalo de  $\geq 50$  a  $\leq 250$  nm.

Es importante que las dispersiones de polímero P acuosas de acuerdo con la invención pueden convertirse de manera sencilla (por ejemplo mediante procedimientos de secado por pulverización o congelación conocidos por el experto) en los polvos de polímero P correspondientes.

Es importante además que las dispersiones de polímero P acuosas y/o los polvos de polímero P correspondientes se usan como aglutinante en la producción de adhesivos, masas obturadoras, revoques de plástico, masas de estucado de papel, velos de fibras y pinturas así como en la compactación de arena, como componente en la producción de agentes auxiliares de materiales textiles o cuero y modificadores de la resistencia al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos. En particular se prefiere sin embargo el uso de las dispersiones de polímero P acuosas y/o de los polvos de polímero P correspondientes como aglutinante en la producción de adhesivos para baldosas.

En el caso del uso de acuerdo con la invención de las dispersiones de polímero P acuosas de acuerdo con la invención y/o de los polvos de polímero P correspondientes, pueden usarse adicionalmente también agentes auxiliares o aditivos conocidos por el experto para el uso respectivo en el tipo y la cantidad, tal como por ejemplo espesantes (tal como aquellos a base de poliacrilatos, poliuretanos o polisacáridos, tal como Borchigel® L75, Tafigel® PUR 40, Viscalex® HV 30, Walocel® MW 40000, Latekol® D, Latekol® DS 6269), distribuidores de pigmentos (tal como polímeros a base de ácidos carboxílicos, tal como por ejemplo distribuidores de pigmentos® NL, distribuidores de pigmentos® MD20, Dispex® N40 o Dispex® G40), agentes auxiliares de dispersión (tal como se describió anteriormente), biocidas (tal como clorometilisotiazolinona, 2-metil- o 1,2-benzisotiazolinona así como sus mezclas, tal como por ejemplo Acticid® MV o Acticid® MBS 2550), antiespumantes (tal como antiespumantes de aceite mineral o de aceite de silicona y compuestos oxialquilados, tal como por ejemplo Agitan® 282, Agitan® E255, Byk® 93 o Lumiten® EL), agentes auxiliares filmógenos (tal como nafta disolvente, Texanol®, butildiglicol, dipropilenglicolmonobutil éter (Solenon® DPnB), tripropilenglicolmonobutil éter (Solenon® TPnB), acetato de

butildiglicol o metildiglicol), humectantes (tal como 2-aminopropanol, acetilendioles, polifosfonatos), disolventes orgánicos solubles en agua (tal como metanol, etanol, isopropanol, acetona), pigmentos (en general sólidos finamente divididos con alto poder de cubrición y alto [ $> 2$ ] índice de refracción, tal como óxido de cinc, combinaciones de zinc, rutilo, anatasa) o materiales de relleno (en general sólidos finamente divididos con bajo poder de cubrición y bajo [ $<1,7$ ] índice de refracción, tal como calcita, creta, dolomita, cuarzo, ácido silícico pirógeno, caolín, talco, mica, barita, wollastonita) etc.

5 Con especial ventaja, las dispersiones de polímero P acuosas de acuerdo con la invención y/o los polvos de polímero P correspondientes son adecuados como aglutinante en adhesivos para baldosas.

Los adhesivos para baldosas de acuerdo con la invención contienen como componentes esenciales

10	$\geq 2$ y $\leq 25$ % en peso	de polímero P,
	$\geq 50$ y $\leq 95$ % en peso	de material de relleno inorgánico,
	$\geq 0,01$ y $\leq 2$ % en peso	de antiespumante,
	$\geq 0$ y $\leq 4$ % en peso de	espesante y
	$\geq 0,1$ y $\leq 2$ % en peso	de agentes auxiliares de dispersión y/o distribuidores de pigmentos,

15 en cada caso con respecto al contenido de sólidos del adhesivo para baldosas.

Los adhesivos para baldosas producidos con las dispersiones de polímero P acuosas de acuerdo con la invención presentan, en comparación con el estado de la técnica, propiedades técnicas de aplicación mejoradas, tal como en particular un tiempo de procesamiento prolongado, una mayor adherencia de baldosas cerámicas a superficies así como una resistencia a la cizalladura mejorada tras almacenamiento en agua.

20 Los siguientes ejemplos, no limitativos, explicarán la invención.

### Ejemplos

A) Preparación de los polímeros P en forma de sus dispersiones acuosas

Dispersión comparativa de polímero V1

25 En un matraz de vidrio de 4 l, equipado con un agitador y 4 unidades de dosificación se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y bajo atmósfera de nitrógeno 530 g de agua desionizada así como 21,2 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33 % en peso (diámetro de partícula medio 32 nm) y se calentó con agitación hasta 85 °C. Después de alcanzar esta temperatura se dosificaron 10,0 g de alimentación 2 en el plazo de 5 minutos. Después de esto se dosificaron comenzando al mismo tiempo la cantidad total de alimentación 1 y la cantidad restante de alimentación 2 con agitación y manteniendo la temperatura mencionada anteriormente. A este 30 respecto se dosificó la cantidad restante de alimentación 2 de manera continua y con flujo de cantidad constante a lo largo de 3 horas y 15 minutos, mientras que la alimentación 1 comenzando con una velocidad de dosificación de 2,74 g/min se aumentó en el plazo de 15 minutos hasta 11 g/min y después de esto se dosificó adicionalmente con velocidad de dosificación constante de 11 g/min.

Alimentación 1: Emulsión acuosa de

28,0 g	de ácido acrílico
14,0 g	de viniltriethoxilano
644 g	de estireno
714 g	de acrilato de etilhexilo
140 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio(Disponil® SDS de la empresa Cognis GmbH)
5,6 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio
365 g	de agua desionizada

35

Alimentación 2: Solución acuosa de

93,3	agua desionizada
7,0 g	persulfato de sodio

40 A continuación se dejó polimerizar posteriormente la mezcla de polimerización 2 horas más a 80 °C y se enfrió hasta temperatura ambiente. Mediante la adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso se ajustó un valor de pH de 7,8. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 51,9 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promedio en número se determinó en 176 nm.

Los contenidos de sólidos se determinaron en general, secándose una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa (aproximadamente 0,8 g) con ayuda del aparato de determinación de humedad HR73 de la

empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta peso constante (aproximadamente 2 horas). Se llevaron a cabo en cada caso dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

Los diámetros de partícula promedio en número de las partículas de semilla de polímero se determinaron en general mediante dispersión de la luz dinámica en una dispersión de polímero acuosa a del 0,005 al 0,01 por ciento en peso a 23 °C por medio de un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de la evaluación acumulativa (*cumulant z average*) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

#### Dispersión comparativa de polímero V2

La preparación de la dispersión comparativa de polímero V2 tuvo lugar de manera análoga para la preparación de la dispersión comparativa de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron 14,0 g de acrilato de 2-hidroxietilo en lugar de 14,0 g de viniltrióxido de silicio.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 52,0 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promedio en número de determinó en 181 nm.

#### Dispersión de polímero D

La preparación de la dispersión de polímero D tuvo lugar de manera análoga para la preparación de la dispersión comparativa de polímero V1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se usaron adicionalmente 14,0 g de acrilato de 2-hidroxietilo así como 707 g en lugar de 714 g de acrilato de etilhexilo y 637 g en lugar de 644 g de estireno.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 51,8 % en peso con respecto al peso total de la dispersión acuosa. El diámetro de partícula promedio en número se determinó en 187 nm.

### 20 B) Ensayos técnicos de aplicación

#### B1) Preparación de los adhesivos para baldosas

Las dispersiones de polímero acuosas V1, V2 y D se diluyeron con agua desionizada hasta un contenido de sólidos del 50 % en peso. A continuación se añadieron los componentes adhesivos indicados en tipo y cantidades en el siguiente orden con agitación con un agitador de cesta: 17 partes en peso de agua desionizada, 6 partes en peso de espesante (Viscalex® HV30 de la empresa BASF SE), 1 parte en peso de antiespumante (Lumiten® EL de la empresa BASF SE), 300 partes en peso de las dispersiones de polímero acuosas V1, V2 o D diluidas hasta el 50 % en peso, 3 partes en peso de distribuidores de pigmentos (distribuidores de pigmentos® MD20 de la empresa BASF SE), 3 partes en peso de espesante (Viscalex® HV30), 453 partes en peso de material de relleno carbonato de calcio (Omyacarb® 40 GU de la empresa Omya) y 217 partes en peso de material de relleno carbonato de calcio (Omyacarb® 130 GU de la empresa Omya). A continuación se agitaron adicionalmente las formulaciones obtenidas durante 15 minutos. Los adhesivos para baldosas así producidos FKV1, FKV2 y FKD se almacenaron antes del examen al menos durante 24 horas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado.

#### B2) Ensayos técnicos de aplicación

##### a) Ensayo de la resistencia a la cizalladura después de almacenamiento en agua

El ensayo tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN 1324. Con ayuda de una plantilla (véase la norma DIN EN 1324, sección 6.1) se aplicó sobre el lado posterior no esmaltado de una baldosa de ensayo del tipo P2, con las dimensiones de la superficie visible de 108 mm x 108 mm, adhesivo para baldosas FKV1, FKV2 o FKD y se extendió con esmero, de modo que se llenaron por completo todos los huecos de la plantilla. Entonces se apartó la plantilla y en cada esquina de la baldosa se colocó respectivamente un separador de 0,8 mm de grosor. Despues de 2 minutos se colocó una segunda baldosa de ensayo con el lado posterior no esmaltado sobre la baldosa recubierta, de modo que se consiguió un solapamiento de las baldosas en un desplazamiento de 6 mm. Despues se cargaron las superficies solapantes de la probeta así obtenida durante 3 minutos con una pesa de 7 kg y a continuación se retiraron los separadores. Por adhesivo para baldosas se produjeron en cada caso 5 probetas y éstas se almacenaron en primer lugar durante 7 días a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire (condiciones climáticas normales) y después se almacenaron durante 7 días a temperatura ambiente en horizontal bajo agua. A continuación se sacaron las probetas del agua, se secaron con un paño de algodón y se sometieron a ensayo con un dispositivo para el ensayo de cizalladura con una máquina de ensayo de presión de la empresa Zwick. Las mediciones se llevaron a cabo en cada caso con una velocidad de cizalladura de 5 mm por minuto hasta la rotura. A este respecto, la resistencia a la cizalladura se valora tanto mejor cuando mayor es la fuerza de cizalladura N/mm<sup>2</sup> a la rotura. Las resistencias a la cizalladura indicadas en la Tabla 1 para los adhesivos para baldosas individuales a la rotura representan el valor medio de las 5 mediciones.

##### b) Ensayo del tiempo abierto

El ensayo tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN 1346. Se aplicó en primer lugar una capa delgada del adhesivo para baldosas correspondiente FKV1, FKV2 o FKD sobre una placa de cemento de 3,7 cm de grosor (de manera

correspondiente a la norma EN 1323). A continuación se aplicó con cepillo una capa más gruesa con una espátula de peine con unos dientes de 6 mm x 6 mm y una distancia central de 12 mm. Después de 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos de tiempo de ventilación se colocaron entonces en cada caso 5 baldosas de ensayo del tipo P1 con las dimensiones de la superficie visible de 50 mm x 50 mm a una distancia de 35 mm entre sí en el adhesivo y se cargó cada baldosa durante 30 segundos con una pesa de 2 kg. Después de esto se almacenó la placa de cemento pegada con las baldosas durante 13 días en condiciones climáticas normales. Después de esto se pegaron placas de tirante con un adhesivo de resina epoxídica (Ardex® WA de la empresa Ardex) sobre las baldosas. Despues de un almacenamiento adicional durante 24 horas en condiciones climáticas normales se determinó la resistencia a la tracción de adherencia de los para baldosas aplicando una fuerza que aumentaba con una velocidad constante de 250 N por segundo hasta la rotura de las baldosas. A este respecto, la resistencia a la tracción de adhesión se evalúa tanto mejor cuanto mayor era la fuerza en N/mm<sup>2</sup> a la rotura de las baldosas. Los valores indicados en la Tabla 1 representan en cada caso los valores medios de las resistencias a la tracción de adhesión obtenidas con las 5 baldosas de ensayo.

c) Ensayo de la resistencia a la tracción de adhesión después de 16 horas

El ensayo tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN 1348. Para la preparación del ensayo se pegaron tirantes con un adhesivo de resina epoxídica (Ardex® WA de la empresa Ardex) sobre las baldosas de ensayo del tipo V1 con las dimensiones de la superficie visible de 50 mm x 50 mm y antes del uso se dejaron secar al menos 24 horas. Para la preparación de las probetas se aplicó en primer lugar una capa delgada del adhesivo sobre una placa Eterplan® de 8 mm de grosor de la empresa Eternit. A continuación se aplicó una capa de gruesa del adhesivo con una espátula de peine con unos dientes 6 mm x 6 mm y una separación central de 12 mm. Despues de 5 minutos de tiempo de ventilación se colocaron en cada caso 5 de las baldosa de ensayo preparadas anteriormente a una distancia de 10 mm entre sí en el adhesivo para baldosas respectivo y se cargó cada baldosa durante 30 segundos con una pesa de 2 kg. Despues de esto se almacenó la placa Eterplan® pegada con las baldosas durante 16 horas en condiciones climáticas normales. Despues se determinó la resistencia a la tracción de adhesión de los adhesivos para baldosas aplicando una fuerza que aumentaba con una velocidad constante de 250 N por segundo hasta la rotura de las baldosas. A este respecto, la resistencia a la tracción de adhesión se valora tanto mejor cuanto mayor era la fuerza en N/mm<sup>2</sup> a la rotura de las baldosas. Los valores indicados en la Tabla 1 representan en cada caso los valores medios de las resistencias a la tracción de adhesión obtenidas con las 5 baldosas de ensayo.

Tabla 1: Resultados de la resistencia a la cizalladura después de almacenamiento en agua, el tiempo abierto y la resistencia a la tracción de adhesión después de 16 horas

Adhesivo para baldosas	FKV1	FKV2	FKD
Resistencia a la cizalladura después de almacenamiento en agua [N/mm <sup>2</sup> ]	0,76	0,29	1,06
Resistencia a la tracción de adhesión después de 16 horas [N/mm <sup>2</sup> ]	0,09	0,08	0,13
Resistencia a la tracción de adhesión [N/mm <sup>2</sup> ]			
con un tiempo abierto de			
5 minutos	0,98	1,28	1,36
10 minutos	0,47	0,97	1,14
20 minutos	0,37	0,47	0,78
30 minutos	0,32	0,15	0,67

A partir de los resultados puede apreciarse claramente que el adhesivo para baldosas FKD producido con el polímero P de acuerdo con la invención presenta una resistencia a la cizalladura mejorada después de almacenamiento en agua, una resistencia a la tracción de adhesión mejorada después de 16 horas así como un tiempo de procesamiento claramente prolongado en comparación con los adhesivos para baldosas FKV1 y FKV2 no de acuerdo con la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un polímero P mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, **caracterizado porque** se usa

$\geq 0,1 \text{ y } \leq 5,0 \%$ en peso	de al menos un ácido monocarboxílico o dicarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado y/o de al menos una amida de ácido monocarboxílico o dicarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros A)
$\geq 0,1 \text{ y } \leq 5,0 \%$ en peso	de al menos un compuesto que contiene grupos silano monoetilénicamente insaturado (monómeros B)
$\geq 0,1 \text{ y } \leq 5,0 \%$ en peso	de al menos un acrilato y/o metacrilato de hidroxialquilo (monómeros C)
$\geq 0 \text{ y } \leq 5,0 \%$ en peso	de al menos un monómero de acción reticulante con al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados (monómeros D)
$\geq 30 \text{ y } \leq 75 \%$ en peso	de al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo $\leq 30^\circ\text{C}$ (monómeros E) y que se diferencia de los monómeros A a D y
$\geq 20 \text{ y } \leq 69,7 \%$ en peso	de al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítreo $\geq 50^\circ\text{C}$ (monómeros F) y que se diferencia de los monómeros A a D,

5 sumando las cantidades de los monómeros A a F el 100 % en peso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el al menos un monómero E se selecciona del grupo que comprende compuesto de dieno C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> alifático conjugado, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, metacrilato de alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, maleinato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y fumarato de dialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y el al menos un monómero F se selecciona del grupo que comprende monómero vinilaromático y metacrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el monómero B se selecciona del grupo que comprende viniltriacetoxilano, 3-metacriloxipropiltrimetilsilano y viniltriacetoxilano y el monómero C se selecciona del grupo que comprende monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se usan

$\geq 0,5 \text{ y } \leq 3,0 \%$ en peso	de al menos un monómero A
$\geq 0,5 \text{ y } \leq 2,0 \%$ en peso	de al menos un monómero B
$\geq 0,5 \text{ y } \leq 3,0 \%$ en peso	de al menos un monómero C
$\geq 0 \text{ y } \leq 1,0 \%$ en peso	de al menos un monómero D
$\geq 40 \text{ y } \leq 65 \%$ en peso	de al menos un monómero E y
$\geq 30 \text{ y } \leq 58,5 \%$ en peso	de al menos un monómero F.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se usan

$\geq 1,0 \text{ y } \leq 2,5 \%$ en peso	de al menos un monómero A
$\geq 0,5 \text{ y } \leq 1,5 \%$ en peso	de al menos un monómero B
$\geq 0,5 \text{ y } \leq 2,0 \%$ en peso	de al menos un monómero C
$\geq 0 \text{ y } \leq 1,0 \%$ en peso	de al menos un monómero D
$\geq 45 \text{ y } \leq 60 \%$ en peso	de al menos un monómero E y
$\geq 30 \text{ y } \leq 53 \%$ en peso	de al menos un monómero F.

20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el tipo y la cantidad de los monómeros A, B, C, E y F se seleccionan de modo que un polímero producido a partir de los mismos presentaría una temperatura de transición vítreo  $\geq -20 \text{ y } \leq 30^\circ\text{C}$ .

25 7. Dispersión de polímero acuosa que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Polvo de polímero que puede obtenerse mediante secado de una dispersión de polímero acuosa de acuerdo con la reivindicación 7.

30 9. Uso de una dispersión de polímero acuosa de acuerdo con la reivindicación 7 o de un polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 8 como aglutinante en la producción de adhesivos, masas obturadoras, revoques de plástico, masas de estucado de papel, velos de fibras y pinturas así como en la compactación de arena, como componente en la producción de agentes auxiliares de materiales textiles o cuero y modificadores de la resistencia

al impacto o para la modificación de aglutinantes minerales y plásticos.

10. Uso de una dispersión de polímero acuosa de acuerdo con la reivindicación 7 o de un polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 8 como aglutinante en la producción de adhesivos para baldosas.

11. Adhesivo para baldosas que contiene como componentes esenciales

$\geq 2$ y $\leq 25$ % en peso	de polímero P,
$\geq 50$ y $\leq 95$ % en peso	de material de relleno inorgánico,
$\geq 0,01$ y $\leq 2$ % en peso	de antiespumante,
$\geq 0$ y $\leq 4$ % en peso	de espesante y
$\geq 0,1$ y $\leq 2$ % en peso	de agentes auxiliares de dispersión y/o distribuidores de pigmentos,

5

en cada caso con respecto al contenido de sólidos del adhesivo para baldosas.