

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 528**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C04B 26/04 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2010** **E 10740185 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2456836**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímero como aglutinantes para enlucidos y pinturas con comportamiento al fuego mejorado**

30 Prioridad:

22.07.2009 EP 09166111

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

04.03.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

COSYNS, AUDREY;
ROLLER, SEBASTIAN;
TERRENOIRE, ALEXANDRE;
BAUMSTARK, ROLAND;
JAHNS, EKKEHARD y
RUPANER, ROBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 528 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

Dispersiones acuosas de polímero como aglutinantes para enlucidos y pinturas con comportamiento al fuego mejorado

- 5 En la práctica, se usan dispersiones acuosas de polímero a gran escala para adhesivos de construcción, emplastes, enlucidos y pinturas. Estos adhesivos de construcción, emplastes y enlucidos, que se usan en relación con el aislamiento térmico de edificios, en particular en las medidas de protección térmica completa, tienen que cumplir requisitos especiales. Los paneles de aislamiento térmico, por ejemplo paneles de espuma rígida de poliestireno o de fibras minerales se unen con adhesivo a las superficies de fachada y a continuación se nivelan con un emplaste o tejido de refuerzo y los enlucidos de dispersión recubren la superficie. Una propiedad importante de los sistemas
- 10 compuestos de aislamiento térmico (SCAT) es la baja inflamabilidad de todo el sistema. Hay que tener en cuenta que, además de las características de comportamiento al fuego de los paneles de aislamiento, también influyen en el comportamiento al fuego los porcentajes orgánicos del adhesivo, el refuerzo y el enlucido final. Resulta significativo qué clases de polímero se emplean para la producción de estos componentes.
- 15 Como se sabe, los sistemas de protección térmica completa forman parte de los materiales de construcción obligados a llevar marcas de ensayo. Las dispersiones de polímeros basadas en ésteres de ácido (met)acrílico o sus copolímeros con estireno preferentemente usadas para el recubrimiento final, es decir, para los enlucidos y pinturas, por su buena resistencia a la corrosión atmosférica y a la luz, deben procesarse por lo tanto con la adición de componentes ignífugos. Las dispersiones de poliviniléster o las dispersiones de terpolímero, formadas por cloruro de vinilo, etileno y acetato de vinilo, son adecuadas, debido al buen comportamiento al fuego de sus películas, para la
- 20 preparación de enlucidos y pinturas con o sin adiciones mínimas de componentes ignífugos generalmente hidrofílicos inorgánicos, pero esta ventaja se obtiene a costa de un amarilleo elevado, un rápido ensuciamiento y descomposición. Además, este tipo de aglutinantes suele absorber grandes cantidades de agua, lo que puede llevar, en su caso, al crecimiento de algas o a infestaciones por hongos en las superficies.
- 25 Por último, los polímeros que contienen cloruro de vinilo escinden ácido clorhídrico en los incendios, que puede llevar a daños secundarios causados por el fuego. Además, existe el riesgo de desarrollo de productos secundarios tóxicos (como dioxinas) en caso de incendio. En la práctica, se suelen usar mezclas de dispersión formadas por copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico y copolímeros de cloruro de vinilo-etileno-acetato de vinilo en los recubrimientos finales para alcanzar un compromiso de protección contra incendios y propiedades de uso.
- 30 En la práctica, son deseables por lo tanto las dispersiones de polímero por razones de almacenamiento más sencillo, entre otras, que son adecuadas tanto para la preparación de los adhesivos de construcción y emplastes como para la preparación de enlucidos y pinturas y que, en caso de incendio, no escinden ácido clorhídrico y no forman dioxinas que ponen en peligro a los efectivos para la extinción de incendios y además pueden causar daños secundarios en la construcción.
- 35 Por el documento EP 0 103 253 se conocen aglutinantes para adhesivos de construcción, emplastes y enlucidos (en particular para sistemas de protección térmica completa) que están formados de 55 a 72 % en peso de propionato de vinilo, 27,5 a 44,9 % en peso de acrilato de terc-butilo, 0,1 a 0,5 % en peso de ácido (met)acrílico y opcionalmente otros comonomeros. No obstante, estos aglutinantes siguen siendo insuficientes en cuanto al comportamiento al fuego y la resistencia a la saponificación, y requieren el empleo del monómero propionato de vinilo, difícilmente accesible en el mercado actual.
- 40 Por el documento EP 0 334 214 se conocen aglutinantes para enlucidos de piedras de colores a base de resinas sintéticas. Estos aglutinantes se componen de 60 a 100 % en peso de terc-butilester de ácidos metacrílicos y acrílicos, 0 a 40 % en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol C_{1-20} no terciario, 0 a 20 % en peso de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, 0 a 10 % en peso de ácido (met)acrílico y/o amida de ácido (met)acrílico y 0 a 5 % en peso de otros monómeros copolimerizables. No obstante, estos
- 45 aglutinantes no muestran goteo alguno en llamas en caso de incendio, y llevan a una intensa formación de calor al principio del proceso de combustión a través de los isobutenos inflamables liberados.
- 50 El objetivo de la presente invención era, por consiguiente, la facilitación de dispersiones de polímero que producen películas transparentes, resistentes a la luz, a la saponificación y a la corrosión atmosférica y que sean adecuadas para la producción de enlucidos y pinturas difícilmente inflamables, resistentes al agua, a la saponificación, a la corrosión atmosférica y al amarilleo. En particular, podrán usarse para sistemas de protección térmica completa sin cemento o con bajo contenido en cemento, es decir, para la fijación y el recubrimiento de los paneles de aislamiento térmico en el aislamiento de edificios, no escindirán ácido clorhídrico en caso de incendio y presentarán buenas características de protección contra incendios (ningún goteo en llamas, prevención de propagación del fuego, cumplimiento de pruebas específicas, como SBI, pruebas de Brandschach, etc.).
- 55 Solo ahora se ha descubierto que este objetivo se consigue a través del uso de una dispersión acuosa de polímero que contiene al menos un polímero (P), que se obtiene mediante polimerización en emulsión por radicales de al menos un monómero etilénicamente insaturado (M1) y de 25 a 60 % en peso de (met)acrilato de terc-butilo, como aglutinante en productos químicos para la construcción, caracterizado por que la mezcla del monómero

principal (HM) se selecciona del grupo de (met)acrilato de terc-butilo con metacrilato de metilo, n-BA/acetato de vinilo, n-BA/MMA/acetato de vinilo, n-BA/acrilato de etilo/acetato de vinilo o BA/MMA I acrilato de etilo.

También se denominan productos químicos para la construcción los aglutinantes, emplastes, pinturas, enlucidos y sistemas compuestos de aislamiento térmico resumidos a continuación.

- 5 Las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas con una ventaja especial para la impermeabilización de paneles de aislamiento térmico, como por ejemplo los fabricados de estireno polimerizado, así como paneles de espuma de vidrio y paneles de corcho,

paneles de aislamiento de espuma de silicato, paneles de espuma rígida de poliuretano y materiales de aislamiento minerales de fibra, como lana mineral. También pueden usarse como aglutinantes para pinturas.

- 10 Un primer objetivo de la invención se refiere al uso de una dispersión acuosa de polímero que contiene de 25 a 60 % en peso de (met)acrilato de terc-butilo, de manera especialmente preferente de 30-45 %, y al menos un monómero diferente etilénicamente insaturado, conseguido a través de polimerización en emulsión por radicales, como aglutinante en productos químicos para la construcción, en particular para la mejora del comportamiento al fuego.

- 15 Otro objeto de la invención se refiere a productos químicos para la construcción, como pinturas, enlucidos, adhesivos de construcción, emplastes y sistemas compuestos de aislamiento térmico que contienen las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención, con comportamiento al fuego mejorado.

Se describen a continuación otros objetos de la invención, preferentemente dispersiones de polímeros, y enlucidos, adhesivos de construcción, emplastes y pinturas en forma de composición acuosa, que contienen al menos una dispersión de polímeros usada de acuerdo con la invención.

- 20 En el contexto de la presente invención, el término "alquilo" abarca grupos alquilo de cadena lineal y de cadena ramificada, especialmente con 1 a 8 átomos de carbono, es decir, "alquilo C₁-C₈".

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

- 30 Las realizaciones de alquilo anteriormente mencionadas también se aplican por analogía a los grupos alquilo en alcohol, alcanodiol y aminoalcohol.

El término "alquileo", como el usado en alquilenoxilo, representa grupos de alcanodilo de cadena lineal o de cadena ramificada, preferentemente con 1 a 7 átomos de carbono, como, por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metilo-1,2-propileno, etc.

- 35 El término (met)acrilato de terc-butilo quiere decir en la presente solicitud, acrilato de terc-butilo y/o metacrilato de terc-butilo.

Las dispersión acuosa de polímero usada de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero (P), que se obtiene mediante polimerización en emulsión por radicales de al menos un monómero etilénicamente insaturado (M1) y (met)acrilato de terc-butilo.

- 40 Para la preparación de la dispersión de polímeros usada de acuerdo con la invención, se usa preferentemente al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado (M1), que se selecciona preferentemente de ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₈, ésteres de alcohol vinílico o alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₈, ácidos carboxílicos o sulfónicos monoetilénicamente insaturados, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, y mezclas de los mismos.

- 45 Otros monómeros (M1) adecuados son, por ejemplo, compuestos aromáticos de vinilo, nitrilos etilénicamente insaturados, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C₁-C₈, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C₂-C₈, N-vinil-lactamas, compuestos de N-vinilamidas de cadena abierta, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, N,N-dialilaminas, N,N-dialil-N-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo y mezclas de los mismos.

- 50 Ésteres adecuados de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₈ son (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo,

(met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo y mezclas de los mismos.

- 5 Ésteres adecuados de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_8 son, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, viniléster de ácido versático y mezclas de los mismos.

- 10 Ácidos carboxílicos y sulfónicos etilénicamente insaturados o sus derivados adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, el medio éster de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente de 4 a 6 átomos C, por ejemplo monometiléster de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácido estirenosulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Ácidos estirenosulfónicos y derivados adecuados son ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio.
- 15 Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

- 20 Amidas primarias adecuadas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo son amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(terc-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)(met)acrilamida, N-etilhexilo(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida y mezclas de las mismas.

Compuestos aromáticos de vinilo adecuados son estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, especialmente estireno; otros hidrocarburos son butadieno, divinilbenceno, etileno y 1-metilbutadieno.

- 25 Nitrilos etilénicamente insaturados adecuados son acrilonitrilo, metacrilonilo y mezclas de los mismos.

- 30 Ésteres adecuados de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C_2-C_{30} son, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo y mezclas de los mismos.

- 35 Amidas adecuadas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2-C_8 son, por ejemplo, N-(2-hidroxietil)acrilamida, N-(2-hidroxietil)metacrilamida, N-(2-hidroxietil)etacrilamida, N-(2-hidroxipropil)acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, N-(3-hidroxipropil)acrilamida, (3-hidroxipropil)metacrilamida, N-(3-hidroxibutil)acrilamida, N-(3-hidroxibutil)metacrilamida, N-(4-hidroxibutil)acrilamida, N-(4-hidroxibutil)metacrilamida, N-(6-hidroxihexil)acrilamida, N-(6-hidroxihexil)metacrilamida, N-(3-hidroxi-2-etilhexil)acrilamida, N-(3-hidroxi-2-etilhexil)metacrilamida, N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxietil)metacrilamida, N-metil-N-(2-hidroxipropil)acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxipropil)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxipropil)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxibutil)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxibutil)metacrilamida, N-metil-N-(4-hidroxibutil)acrilamida, N-metil-N-(4-hidroxibutil)metacrilamida, N-metil-N-(6-hidroxihexil)acrilamida, N-metil-N-(6-hidroxihexil)metacrilamida, N-metil-N-(3-hidroxi-2-etilhexil)acrilamida, N-metil-N-(3-hidroxi-2-etilhexil)metacrilamida y mezclas de las mismas.
- 40

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

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

- 50 Ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes adecuados son (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo y mezclas de los mismos. (Met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminociclohexilo y mezclas de los mismos.

- 55 Amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas adecuadas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, son N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-

(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida y mezclas de las mismas.

- 5 Son además monómeros (M1) adecuados N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales ácidas de adición y productos de cuaternización. Alquilo representa preferentemente alquilo C₁-C₈. Se prefieren N,N-dialil-N-metilamina y compuestos de N,N-dialil-N,N-dimetilamonio, como, por ejemplo, los cloruros y bromuros.

Son además monómeros (M1) adecuados heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, como N-vinilimidazol, N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de los mismos.

- 10 Los monómeros (M1) anteriormente mencionados pueden usarse individualmente, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros.

- 15 Polímeros preferidos (P) pueden obtenerse a través de una polimerización en emulsión, en la que el porcentaje de los monómeros (M1) se encuentra en el intervalo de 40 a 75 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo de 55 a 70 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización en emulsión.

- 20 Igualmente se prefieren polímeros (P), que se consiguen a través de una polimerización en emulsión, en los que el porcentaje principal de los monómeros (M1) (en lo sucesivo denominados monómeros principales (HM)), es decir, de al menos 50 % en peso, preferentemente de al menos 60 % en peso y de manera especialmente preferente de al menos 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros (M1), se selecciona preferentemente de los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₈, ésteres de alcohol vinílico o alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₈, ácidos carboxílicos o sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados de amidas primarias y sus derivados N-alquilo y N,N-dialquilo, compuestos aromáticos de vinilo y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los monómeros principales (HM) seleccionados de los ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₈, especialmente de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, estireno y mezclas de los mismos.

- 30 Una mezcla especialmente adecuada de (met)acrilato de terc-butilo con monómeros principales (HM) para el procedimiento de acuerdo con la invención es, por ejemplo, (met)acrilato de terc-butilo con metacrilato de metilo. Otras mezclas preferentes de monómeros principales con (met)acrilato de terc-butilo son acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo/estireno, acrilato de n-butilo/acetato de vinilo, acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo/acetato de vinilo, acrilato de n-butilo/acetato de etilo/acetato de vinilo, acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo/acetato de etilo.

- 35 El porcentaje secundario de los monómeros (M1) (en lo sucesivo denominados monómeros secundarios (NM)), es decir, de hasta 50 % en peso, preferentemente hasta 40 % en peso y de manera especialmente preferente hasta 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros (M1), se selecciona preferentemente de ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados de anhídridos y medios ésteres, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₈, hidroxialquil(met)acrilamidas C₁-C₈ y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los monómeros secundarios (NM) seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, (met)acrilato de hidroxietilo y mezclas de los mismos.

- 40 Por lo general, los monómeros secundarios (NM) se usan, siempre y cuando estén presentes, en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, preferentemente de al menos 0,5 % en peso y de manera especialmente preferente de al menos 2 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros (M1) para la polimerización en emulsión.

La mezcla anteriormente mencionada especialmente adecuada de monómeros principales (HM) puede combinarse con monómeros secundarios (NM), que se seleccionan de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida y mezclas de los mismos.

- 50 En una forma de realización especial, los monómeros (M1) abarcan únicamente monómeros que se seleccionan de los monómeros principales (HM) anteriormente mencionados como preferentes.

De acuerdo con la invención, el polímero (P) se obtiene a través de polimerización en emulsión por radicales de al menos uno de los monómeros (M1) y terc- butil(met)acrilato anteriormente descritos.

En la preparación de los polímeros (P) usados de acuerdo con la invención, puede emplearse al menos un agente reticulante además de los monómeros (M1) anteriormente mencionados y terc- butil(met)acrilato.

Los monómeros que poseen una función reticulante son compuestos con al menos dos dobles enlaces no conjugados polimerizables y etilénicamente insaturados en la molécula.

Una reticulación también puede realizarse a través de activación fotoquímica. Con ese fin, para la preparación del polímero (P) puede usarse al menos un monómero adicional con grupos fotoactivables. También pueden añadirse independientemente fotoiniciadores.

Asimismo, una reticulación puede realizarse, por ejemplo, a través de grupos funcionales que pueden iniciar una reacción reticulante química con grupos funcionales complementarios. Ambos grupos complementarios pueden estar unidos al polímero en emulsión. En la reticulación puede usarse un agente reticulante, que está capacitado para poder iniciar una reacción reticulante química con grupos funcionales del polímero en emulsión.

Agentes reticulantes adecuados son, por ejemplo, acriléster, metacriléster, aliléter o viniléter de al menos alcoholes bivalentes. Los grupos OH de los alcoholes subyacentes pueden ser total o parcialmente esterificados o eterificados; los agentes reticulantes contienen, sin embargo, al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de alcoholes subyacentes son alcoholes bivalentes como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, neopentilglicolmonoéster de ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de 200 hasta 10 000 respectivamente. Además de los homopolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno, también pueden usarse copolímeros en bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contengan grupos de óxido de etileno y óxido de propileno incorporados. Ejemplos de alcoholes subyacentes con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Evidentemente, también pueden usarse los alcoholes polivalentes después de la transformación con óxido de etileno u óxido de propileno como los correspondientes etoxilatos o propoxilatos. Los alcoholes polivalentes también pueden convertirse inicialmente a través de la transformación con epícloridrina en el correspondiente glicidiléter.

Otros reticulantes adecuados son los vinilésteres o ésteres de alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos-C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de dichos alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-dece-1-ol, alcohol dicitropentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. No obstante, también se pueden esterificar los alcoholes monovalentes insaturados con ácidos carboxílicos polivalentes, como ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros reticulantes adecuados ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polivalentes anteriormente descritos, como el ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

También son agentes reticulantes adecuados hidrocarburos de cadena lineal o de cadena ramificada, lineares o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de al menos dos dobles enlaces, que no deben conjugarse en los hidrocarburos alifáticos, como divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno o trivinilciclohexano con pesos moleculares de 200 hasta 20 000.

Otros agentes reticulantes adecuados son amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilamidas de al menos amidas bivalentes. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diamohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isofoondiamina. Asimismo, son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o al menos ácidos carboxílicos bivalentes, como los anteriormente descritos.

Además, son adecuados como agentes reticulantes trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, como cloruro de trialilmetilamonio o metilsulfato de trialilmetilamonio.

También son adecuados compuestos N-vinilo de derivados de urea, amidas al menos divalentes, cianuratos o uretanos, como por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros agentes reticulantes adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Lógicamente, también pueden usarse mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Preferentemente se usan agentes reticulantes solubles en agua.

Además, también se consideran monómeros reticulados aquellos que, además de un doble enlace etilénicamente insaturado, presentan un grupo reactivo funcional, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo cetónico o un grupo

- oxirano, que pueden reaccionar con un aditivo añadido. Se prefieren grupos funcionales cetónicos o aldehídos. Los grupos cetónicos o grupos aldehídos se unen preferentemente a través de copolimerización de compuestos copolimerizables etilénicamente insaturados con grupos cetónicos o grupos aldehídos al polímero. Compuestos adecuados de este tipo son acroleína, metacroleína, vinilalquilcetona con 1 hasta 20, preferentemente de 1 hasta 10 átomos de carbono de radical de alquilo, formilestireno, alquiléster de ácido(met)acrílico con uno o dos grupos cetónicos o grupos aldehídos, o un grupo aldehído y un grupo cetónico de radical de alquilo, en el que el radical de alquilo abarca preferentemente en total de 3 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo (met)acriloxialquilpropanales, como los descritos en el documento DE-A-2722097. Además, también sirven N-oxoalquil(met)acrilamidas como las conocidas por el documento US-A-4226007, el documento DE-A-2061213 o el documento DE-A-2207209. Se prefieren especialmente (met)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y en particular diacetonaacrilamida. En los agentes reticulantes se prefiere un compuesto con al menos dos grupos funcionales, especialmente de dos a cinco grupos funcionales, que pueda iniciar una reacción reticulante con los grupos funcionales de los productos de polimerización, especialmente los grupos cetónicos o grupos aldehídos. Estos incluyen, por ejemplo, hidrazida, hidroxilamina u oxima-éter o grupos amino como grupos funcionales para la reticulación de los grupos cetónicos o grupos aldehídos. Compuestos adecuados con grupos hidrazida son, por ejemplo, hidrazida de ácidos policarboxílicos con un peso molecular de hasta 500 g/mol. Compuestos de hidrazida especialmente preferentes son dihidrazidas de ácido dicarboxílico con preferentemente de 2 a 10 átomos C. Estos incluyen, por ejemplo, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico dihidrazida de ácido itacónico y/o dihidrazida de ácido isoftálico. De especial interés son: dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. Compuestos adecuados con grupos de grupos hidroxilamina o grupos oxima-éter se mencionan, por ejemplo, en el documento WO 93/25588.
- También a través de una aditivación correspondiente de la dispersión acuosa de polímero (PD) puede producirse una reticulación de superficie adicional. Esto incluye, por ejemplo, la adición de un fotoiniciador o desecante. Como fotoiniciadores se tienen en cuenta aquellos que se activan mediante luz solar, como benzofenona o derivados de benzofenona. Los compuestos metálicos recomendados para las resinas alquídicas acuosas, por ejemplo a base de Co o Mn, son adecuados para la adición de desecantes (resumen en U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, p. 183 y siguientes).
- El componente reticulado se usa preferentemente en una cantidad de 0,0005 hasta 4,99 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 2,5 % en peso, en particular de 0,01 hasta 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados en la polimerización (incluido el agente reticulante).
- Una forma de realización especial son dispersiones de polímeros (PD) que contienen pequeños agentes reticulantes polimerizados.
- La polimerización por radicales de los monómeros (M1) y (met)acrilato de terc-butilo puede realizarse en presencia de al menos un regulador. Los reguladores se usan preferentemente en una cantidad a emplear de 0,0005 hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,001 hasta 2,5 % en peso y en particular de 0,01 hasta 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados en la polimerización.
- Como regulador (regulador de polimerización) se denominan en general los compuestos con elevadas constantes de propagación. Los reguladores aceleran las reacciones de transmisión en cadena y consiguen con ello una reducción del grado de polimerización de los polímeros resultantes. En los reguladores se puede diferenciar entre reguladores mono, bi o polifuncionales, según la cantidad de los grupos funcionales en las moléculas que pueden llevar a una o más reacciones de transmisión en cadena. Reguladores adecuados se describen en detalle, por ejemplo, por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, p. II/81 - II/141.
- Reguladores adecuados son, por ejemplo, aldehídos como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído.
- Además, también pueden usarse como reguladores: ácido fórmico, sus sales o ésteres, como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio y fosfato de hidroxilamonio,
- Otros reguladores adecuados son compuestos alílicos, como alcohol alílico, ciclopentadieno, dicitopentadieno, terpinoleno, éteres alílicos funcionalizados, como aliletoxilato, alquilaliléter o glicerimonioaliléter.
- Preferentemente se usan como reguladores compuestos que contienen azufre o fósforo en forma unida.
- Compuestos de este tipo son, por ejemplo, hidrogenosulfitos, disulfitos e hiposulfitos inorgánicos o sulfuros, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas orgánicos. Estos incluyen sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-t-butilo, dimetilsulfóxido, sulfuro de dialquilo, disulfuro de dialquilo y/o sulfuro de diarilo.

Los tioles (compuestos que contienen azufre en forma de grupos SH, también denominados como mercaptanos) son también adecuados como reguladores de polimerización. Se prefieren como reguladores mercaptanos, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos mono, bi y polifuncionales. Ejemplos de estos compuestos son alitiotioglicolatos, etiltioglicolato, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos como n-butilmercaptano, n-hexilmercaptano o n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano y mezclas de isómeros de los mismos. El ácido hipofosforoso y sus sales o ésteres han demostrado su utilidad como reguladores que contienen fósforo.

Ejemplos de reguladores bifuncionales que contienen dos átomos de azufre en forma unida, son tioles bifuncionales como por ejemplo ácido dimercaptopropanosulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetanol, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, etilenglicol-bistioglicolato y butanodiol-bis-tioglicolato. Ejemplos de reguladores polifuncionales son los compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma unida. Ejemplos de estos son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Todos los reguladores mencionados pueden usarse de forma individual o en combinación entre sí. Una forma de realización especial se refiere al uso de acuerdo con la invención de polímeros (P) que se preparan a través de polimerización en emulsión por radicales sin la adición de un regulador.

Para la preparación del polímero (P) se polimerizan los monómeros con ayuda de iniciadores formadores de radicales.

Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden usarse peroxocompuestos y/o azocompuestos habituales, como por ejemplo peroxidisulfato de alquilo o amonio, diacetilperóxido, dibenzoilperóxido, succinilperóxido, di-terc-butilperóxido, peróxido de hidrógeno, perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, bis(o-toluil)-peróxido, didecanoilperóxido, dioctanoilperóxido, dilauroilperóxido, perisobutirato de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, di-terc-amilperóxido, terc-butilhidroperóxido, 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)dihidrato o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). También son adecuadas las mezclas de estos iniciadores.

También pueden usarse como iniciadores sistemas de iniciador de reducción/oxidación (=red/ox). Los sistemas de iniciador red/ox constan de al menos un medio de reducción generalmente inorgánico y un medio de oxidación orgánico o inorgánico. El componente de oxidación contiene, por ejemplo, los iniciadores mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. El componente de reducción contiene, por ejemplo, sales alcalino-metálicas de ácidos sulfurosos, como sulfito de sodio, sulfito de hidrogeno de sodio, sales alcalinas de ácidos disulfúricos como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, como acetónbisulfito o agentes de reducción como ácido hidroximetanosulfónico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador red/ox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden presentarse en varios estados de valencia. Sistemas de iniciador red/ox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxidisulfato de sodio, terc-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, terc-butilhidroperóxido/ácido hidroximetanosulfónico de Na. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico y disulfito de sodio.

La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 2 % en peso, con respecto a todos los monómeros que van a ser polimerizados. También se pueden usarse varios iniciadores distintos, simultánea o sucesivamente, en la polimerización en emulsión.

La preparación de los polímeros (P) usados según la invención se realiza normalmente en presencia de al menos un compuesto tensioactivo. En particular, coloides protectores como los descritos, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 hasta 420, y emulsionantes como los descritos, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 hasta 208, son adecuados para este propósito, además de los emulsionantes (E) anteriormente mencionados.

Tanto emulsionantes aniónicos como no iónicos son adecuados como emulsionantes (E) usados. Preferentemente se usan como sustancias tensioactivas emulsionantes cuyo peso molecular relativo está normalmente por debajo del de los coloides protectores. También pueden usarse emulsionantes catiónicos, pero no son preferentes. Se prefiere usar una mezcla de emulsionante no iónico y aniónico.

Emulsionantes no iónicos adecuados son emulsionantes arilalifáticos o alifáticos no iónicos, como mono, di o trialkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 hasta 50, radical alquilo: C₄-C₁₀), etoxilados de alcoholes de cadena larga (grado de etoxilación: 3 hasta 100, radical alquilo: C₈-C₃₆), así como homo y copolímeros de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Estos pueden contener la unidad de óxido de alqueno incorporada en forma unidades polimerizadas de distribución aleatoria o en forma de bloques. Son muy adecuados, por ejemplo,

copolímeros en bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Se usan preferentemente etoxilados de alcanos de cadena larga (radical alquilo C_1-C_{30} , grado promedio de etoxilación de 5 a 100) y entre estos se da preferencia particular a aquellos con un radical alquilo $C_{12}-C_{20}$ lineal y un grado promedio de etoxilación de 10 a 50, y también monoalquilfenoles etoxilados.

- 5 Emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C_8-C_{22}), de semiésteres sulfúricos de alcanos etoxilados (grado de etoxilación: 2 hasta 50, radical alquilo: $C_{12}-C_{18}$) y alquilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 hasta 50, radical alquilo: de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: $C_{12}-C_{18}$) y de ácidos alquarilsulfónicos (radical alquilo: C_9-C_{18}). Otros emulgentes adecuados aparecen en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 192-208). Emulsionantes aniónicos adecuados son también ésteres o semiésteres de ácido sulfosuccínico o amidas con grupos alquilo o cicloalquilo en la cadena lateral o también éteres bis(ácido fenilsulfónico) o sus sales de metal alcalino o de amonio, que portan un grupo alquilo C_4-C_{24} sobre uno o ambos anillos aromáticos. Estos compuestos son generalmente conocidos, por ejemplo por el documento US 4,269,749, y se pueden obtener comercialmente, por ejemplo como Dowfax® 2^{aa}1 (Dow Chemical Company).

- 15 Emulsionantes catiónicos adecuados son preferentemente haluros de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de alquilpiridinas $N-C_6-C_{20}$, morfolinas o imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

- Si la preparación del polímero (P) se realiza en presencia de al menos un compuesto tensioactivo, este se usa en general en una cantidad de aproximadamente de 0,01 hasta 10 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 1 hasta 3 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros que van a ser polimerizados.

- La polimerización generalmente tiene lugar a temperaturas en el rango desde 0 hasta 150 °C, preferentemente de 20 hasta 100 °C, especialmente preferiblemente de 30 a 95 °C. La polimerización tiene lugar preferentemente a presión atmosférica, pero también es posible una polimerización bajo una presión mayor, por ejemplo, la presión autógena de los componentes usados para la polimerización. En una realización adecuada, la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un gas inerte, como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

- El medio de polimerización puede consistir únicamente en agua o bien en mezclas de agua y líquidos miscibles con agua, como metanol. Preferentemente se usa únicamente agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo como un proceso por lotes o bien en forma de un proceso de alimentación, incluido un procedimiento en etapas o gradiente. El procedimiento de alimentación, en el que se presenta una parte del lote de polimerización y/o un polímero, se calienta a la temperatura de polimerización, se mezcla y prepolimeriza con el iniciador de polimerización y a continuación se alimenta el resto del lote de polimerización con la refrigeración de la zona de polimerización, por lo general a través de varias alimentaciones separadas espacialmente, donde una o más de las cuales contienen monómeros en forma pura o emulsionada, continuamente, de manera progresiva o mediante superposición de un gradiente de concentración, mientras se prefiere mantener la polimerización.

- El modo en que se añade el iniciador al vaso de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión por radicales es conocido para un experto medio en la materia. Puede presentarse tanto completamente en el vaso de polimerización como usarse continua o gradualmente al ritmo de consumo en el transcurso de la polimerización acuosa en emulsión por radicales. Esto depende, en particular, de la naturaleza química del sistema iniciador y también de la temperatura de polimerización. Preferentemente, se presenta una parte y el resto se alimenta conforme al ritmo consumo.

- Las dispersiones originadas en la polimerización pueden someterse, después del proceso de polimerización, a un tratamiento posterior físico o químico. Estos procedimientos son, por ejemplo, los procedimientos conocidos de reducción monomérica residual, como, por ejemplo, el tratamiento posterior por la adición de iniciadores de polimerización o de mezclas de varios iniciadores de polimerización a temperaturas adecuadas, un tratamiento posterior de la solución polimérica por medio de vapor de agua o vapor de amoníaco, o destilación con gases inertes o tratamiento de la mezcla de reacción con reactivos oxidantes o reductores, procesos de adsorción, como la adsorción de contaminación sobre el medio seleccionado, como, por ejemplo carbón activo o ultrafiltración.

- Los polímeros (P) usados de acuerdo con la invención presentan preferentemente un peso medio molecular M_w en el rango de aproximadamente 1000 hasta 2 000 000, preferentemente de 1500 a 1 000 000 y en particular de 2000 hasta 500 000. La definición de la masa molar puede realizarse mediante cromatografía por permeación de gel con un estándar, como polimetacrilato de metilo.

- La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros (P) usados de acuerdo con la invención está preferentemente entre -50 °C y 100 °C, se prefiere especialmente entre -20 °C y 70 °C, en particular entre -5 °C y 60 °C.

Además, pueden añadirse materiales adicionales y aditivos habituales a las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención. Estos incluyen, por ejemplo, sustancias para ajustar el pH, agentes reductores y decolorantes, como, por ejemplo, sales de metal alcalino de ácido hidroximetanosulfónico (por ejemplo, Rongallit® C de BASF

Aktiengesellschaft), agentes complejantes, desodorantes, saborizantes, sustancias de olor y modificadores de viscosidad, como alcoholes, por ejemplo glicerol, metanol, etanol, terc-butanol, glicol, etc. Estos materiales adicionales y aditivos se pueden añadir a las dispersiones poliméricas en la mezcla inicial, en una de las alimentaciones o después de la polimerización.

- 5 La dispersión acuosa de polímero presenta generalmente un contenido en sólidos de 20 hasta 70 % en peso, preferentemente de 35 hasta 65 % en peso.

A través de su uso en adhesivos de construcción, emplastes, enlucidos y pinturas, estas dispersiones de polímeros usadas de acuerdo con la invención son adecuadas para mejorar el comportamiento al fuego de los enlucidos, pinturas, adhesivos de construcción o emplastes preparados con ellas. La composición se selecciona de manera que las dispersiones son compatibles con los áridos de las formulaciones, como materiales de relleno, pigmentos, disolventes y modificadores de reología.

10 Respecto a las formas de realización preferentes de las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención, se remite plenamente al marco del uso de las realizaciones de acuerdo con la invención.

15 La composición de monómeros usada para facilitar los polímeros (P) a través de polimerización en emulsión por radicales pueden abarcar, de acuerdo con la invención, hasta 4,99 % en peso de otros monómeros, con respecto al peso total de los monómeros usados la polimerización en emulsión, además de los monómeros (M1) y (met)acrilato de terc-butilo. Otros monómeros adecuados son en particular los monómeros anteriormente mencionados en el marco del uso como otros monómeros (M1) adecuados y aquellos mencionados anteriormente como agentes reticulantes. Sin embargo, por lo general, el porcentaje de composición de monómeros usado en la polimerización en emulsión por radicales no excederá de 3 % en peso, preferentemente de 1 % en peso y en particular de 0,1 % en peso de otros monómeros.

20 En una forma de realización especial de la presente invención, los porcentajes de monómeros (M1) y (met)acrilato de terc-butilo en la composición de monómeros usada en la polimerización en emulsión por radicales suman hasta 100 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados en polimerización en emulsión, es decir, los polímeros (P) no contienen otros monómeros en forma polimerizada, aparte de los monómeros (M1) y terc-butil(met)acrilato.

25 El polímero (P) contenido en la dispersión de polímeros de acuerdo con la invención se obtiene preferentemente a través de una polimerización en emulsión, donde al menos una parte de los monómeros (M1) se selecciona de ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanos C_1-C_8 . Respecto a otros significados y cantidades preferentes de los monómeros (M1) en la dispersión de polímeros (PD) de acuerdo con la invención, se remite plenamente a las realizaciones previamente realizadas.

30 Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención previamente descritas pueden usarse como tal o mezcladas con otras, por regla general polímeros que forman películas como composición de aglutinante en adhesivos de construcción, emplastes y enlucidos, como enlucidos altamente cargados, unidos puramente a polímero, enlucidos de cal y enlucidos de cemento con porcentaje de polímeros, enlucidos de silicato con porcentaje de polímero, pero también enlucidos especiales, y en pinturas al agua, como mezclas de pinturas o de barnices.

35 Las dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención se usan preferentemente en enlucidos y pinturas al agua. Estas pinturas se encuentran, por ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (barniz claro) o un sistema pigmentado. El porcentaje de pigmentos puede describirse mediante la concentración de volumen de pigmento (PVK). La PVK describe la relación del volumen de pigmentos (V_P) y materiales de relleno (V_F) del volumen total, formado por los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y materiales de relleno de una película de recubrimiento seca en proporción: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$; cf. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 15, p. 667. Las pinturas pueden clasificarse mediante el PVK de la siguiente manera:

pintura de interior con alto contenido de relleno, resistente al lavado, categoría 3 de desgaste por abrasión (DIN EN 13300), blanca/mate	aprox. 80-85
pintura de interior, resistente al cepillado, categoría 2 de desgaste por abrasión (DIN EN 13300), blanca/mate	aprox. 70-80
pintura semibrillante, satinada	aprox. 35-45
colores brillantes	aprox. 25-35
pintura semibrillante, satinado brillante	aprox. 15-25
colores para fachadas exteriores, blanco	aprox. 40-70
barniz claro/laca incolora	0

- 45 Una forma de realización de la presente invención se refiere a pinturas en forma de barniz claro. Otra forma de realización de la presente invención son pinturas en forma de una pintura de dispersión.

Otro objeto de la invención se refiere a una pintura en forma de una composición al agua, que contiene:

- al menos una dispersión de polímeros como la anteriormente definida,
- al menos un material de relleno inorgánico y/o al menos un pigmento inorgánico,
- al menos un agente auxiliar habitual, y
- agua.

Se prefiere una pintura que contenga:

- de 5 hasta 60 % en peso de al menos una dispersión de polímeros como la anteriormente definida,
- de 10 a 70 % en peso de un material de relleno inorgánico y/o un pigmento inorgánico,
- de 0,1 hasta 20 % en peso de un agente auxiliar habitual, y
- agua hasta 100 % en peso.

A continuación se explica la composición de una pintura de dispersión habitual. Las pinturas de dispersión contienen por regla general de 30 a 75 % en peso y preferentemente de 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Se entienden todos los componentes de la preparación que no son agua, o como mínimo el peso total del aglutinante, material de relleno, pigmento, disolventes poco volátiles (punto de ebullición por encima de 200 °C), por ejemplo plastificantes, y agentes auxiliares habituales de polímeros. Estos incluyen, aproximadamente

- a) de 3 a 90 % en peso, en particular de 10 a 60 % en peso, de la dispersión de polímeros de acuerdo con la invención,
- b) de 0 a 85 % en peso, preferentemente de 5 a 60 % en peso, en particular de 10 a 50 % en peso, de al menos un pigmento inorgánico,
- c) de 0 a 85 % en peso, en particular de 5 a 60 % en peso, de un material de relleno inorgánico y
- d) de 0,1 a 40 % en peso, en particular de 0,5 a 20 % en peso de un agente auxiliar habitual.

Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención para la preparación de colores para fachadas con un PVK en un rango de 40 a 70 o colores de interior con un PVK en un rango de 70 a 85 son especialmente adecuadas.

En el contexto de esta invención, todos los pigmentos y materiales de relleno en resumen, como pigmentos de color, pigmentos blanco y materiales de relleno inorgánicos, se designan como pigmentos. Estos incluyen pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo alcalino, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, como óxido de hierro, hollín, grafito, amarillo cinc, verde cinc, azul ultramarino, negro manganeso, negro antimonio, violeta manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención también pueden contener pigmentos de color orgánicos, como sepia, gomaguta, pardo de Cassel, rojo toluidina, pararrojo, amarillo Hansa, añil, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y de complejos metálicos. También son adecuados pigmentos blancos orgánicos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de luz, como las dispersiones Rhopaque®.

Materiales de relleno adecuados son, por ejemplo, aluminosilicatos como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos metálicos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En las pinturas se prefieren, naturalmente, materiales de relleno con un tamaño de partículas fino. Los materiales de relleno pueden usarse como componentes individuales. En la práctica, sin embargo, las mezclas de relleno han dado especialmente buen resultado, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las pinturas brillantes presentan por regla general solo cantidades pequeñas de materiales de relleno con un tamaño muy fino de partículas o no contienen ningún material de relleno.

Los materiales de relleno con un tamaño fino de partículas también pueden usarse para aumentar la alta cobertura y/o para la reducción de pigmentos blancos. Para ajustar la cobertura y la intensidad del color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de colores y materiales de relleno.

El medio de recubrimiento de acuerdo con la invención (pintura al agua) puede contener otros agentes auxiliares además de la dispersión de polímeros (PD), opcionalmente otros polímeros que forman películas y pigmento.

Además de los emulsionantes usados en la polimerización, los agentes auxiliares habituales incluyen agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metal alcalino y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxietano-1,1-difosfórico, sodio así como sales de ácido naftalensulfónico, en particular sus sales de sodio.

Otros agentes auxiliares adecuados son agentes de nivelación, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes de celulosa, goma xantana, espesantes de acrilato y espesantes asociativos como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es preferentemente menor de 2 % en peso, preferente menor de 1 % en peso, con respecto al contenido sólido de la pintura, para evitar la reducción la resistencia al agua del enlucido o del color.

Para mejorar el comportamiento al fuego también pueden añadirse los llamados retardantes de llama a los colores y enlucidos. Estos pueden ser colores y enlucidos halogenados, como polibromodifenil éteres, bifenilos polibromados o por ejemplo clorparafinas o mirex, o retardantes de llama a base de nitrógeno, como melamina o urea, o retardantes de llama organofosfóricos, como tris(cloretile)fosfato, tricresilfosfato, resocinol bis(difenilfosfato) o retardantes de llama inorgánicos, como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, sulfato de amonio, fosfato de amonio, óxido de antimonio, borato de cinc o cal apagada.

La preparación de las pinturas de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida a través de la mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla habituales. Se ha demostrado la utilidad de preparar una pasta acuosa o dispersión de los pigmentos, agua y opcionalmente los agentes auxiliares y solo entonces mezclar el aglutinante polimérico, es decir, por regla general, la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o la dispersión de pigmento. Para conseguir cuerpos sólidos, la dispersión en forma diluida también puede usarse durante la preparación de la pasta de pigmento.

Las pinturas de acuerdo con la invención contienen por regla general de 30 a 75 % en peso y preferentemente de 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Esto puede interpretarse como todos los componentes de la preparación que no son agua, o como mínimo el peso total del aglutinante, pigmento y agentes auxiliares, con respecto al contenido sólido de la pintura. Los componentes volátiles son predominantemente agua.

La pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera convencional a sustratos, por ejemplo mediante difusión, pulverización, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento con espátula.

Se usa preferentemente como pintura para construcción, es decir, para revestimiento de edificios o partes de edificios. Pueden ser sustratos minerales como enlucidos, paneles de yeso o placas de yeso laminado, mampostería u hormigón, o pueden ser madera, materiales a base de madera, metal o papel, como papel pintado o plástico, es decir, PVC.

La pintura se usa preferentemente para partes interiores de edificios, por ejemplo, paredes interiores, puertas interiores, revestimientos, barandillas, muebles, etc.

Las pinturas de acuerdo con la invención se distinguen por su fácil manejo, buenas propiedades de fabricación y alto poder de recubrimiento. Las pinturas son poco contaminantes. Tienen buenas características de rendimiento, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena resistencia a la suciedad, resistencia al agua y resistencia a la vegetación. El instrumento de trabajo usado puede limpiarse fácilmente con agua.

Además, los recubrimientos producidos con las pinturas de acuerdo con la invención tienen generalmente una bajo porcentaje de compuestos volátiles orgánicos.

En particular, sin embargo, las pinturas y recubrimientos de acuerdo con la invención se distinguen por una mejor resistencia al fuego.

Los enlucidos son un recubrimiento para paredes interiores y exteriores, generalmente aplicadas en varias capas y con un gran grosor de capa (varios milímetros). El enlucido se aplica para suavizar o embellecer y, en el caso de aplicación exterior, para proteger la superficie de la humedad.

Los enlucidos de resinas sintéticas se componen de una dispersión de polímeros como aglutinante y generalmente gruesos materiales de relleno (hasta 15 mm máx.). Se usan exclusivamente como enlucidos finales decorativos en áreas interiores y exteriores. El secado se realiza físicamente, y el aglutinante une los diversos contenidos y produce la adhesión a la superficie. Las ventajas de los enlucidos de resinas sintéticas son la buena adhesión a numerosas superficies, baja susceptibilidad al agrietamiento, estanqueidad frente a la lluvia y permeabilidad al vapor de agua.

En la composición, los enlucidos de resinas sintéticas disponibles en el mercado son muy similares entre ellos. Además de los enlucidos de resinas sintéticas clásicos, también existe un número de enlucidos con propiedades especiales:

- Enlucidos de resinas de silicona:

Además de la dispersión de polímeros, contienen una resina de silicona como aglutinante y proporcionan recubrimientos con muy alta permeabilidad al vapor de agua y baja sensibilidad a la lluvia.

- Enlucidos de silicato:

Además del aglutinante (mineral), silicato de sodio, contienen hasta 5 % en peso de dispersiones de polímeros para la estabilización. Los enlucidos de silicato se clasifican entre enlucidos de resinas sintéticas puras y enlucidos minerales. Asimismo, tienen una elevada permeabilidad al vapor de agua pero también una alta permeabilidad al agua, que debe reducirse mediante medidas adecuadas, por ejemplo, la repelencia al agua.

Naturalmente, la elección de los componentes de la formulación (aglutinantes, aditivos, materiales de relleno) influye en el comportamiento del material, por ejemplo en la absorción de agua del enlucido.

Dependiendo del tipo y del material de relleno más grueso usado, los enlucidos de resinas sintéticas deben, tal como muestra la siguiente tabla (de acuerdo con DIN 18558), contener cantidades mínimas de aglutinante:

Tipo	Tamaño de partícula máx. [mm]	Porcentaje de aglutinante [fijo con respecto al contenido de sólido total, % en peso]
Enlucido exterior e interior:		
P Org. I	≤ 1	8
P Org. I	> 1	7
Solo enlucido interior:		
P Org. 2	≤ 1	5,5
P Org. 2	> 1	4,5

Las siguientes propiedades de procesamiento para enlucidos son importantes:

- 5 Tratamiento de la superficie con la menor aplicación de fuerza posible,
- enlucidos sin manchas o goteras
 - tiempo abierto suficientemente largo para evitar zonas de transición.

Las propiedades de fabricación pueden estar influenciadas generalmente por los agentes auxiliares, como la modificación de las características reológicas. El aglutinante tiene en este caso sólo un papel secundario.

- 10 La variedad de los efectos de superficie que se pueden conseguir con enlucidos de resinas sintéticas se determina en primer lugar con la composición de partículas y en segundo lugar con el procedimiento de aplicación.

Hoy en día se usa un porcentaje considerable de enlucidos de resinas sintéticas, principalmente en áreas exteriores, en sistemas compuestos de aislamiento término (SCAT). Se conocen los siguientes tipos:

- 15 enlucidos de estucado,
enlucidos aplicados con rodillos,
enlucidos pulverizados,
esgrafiado,
enlucidos pulidos,
enlucidos acanalados,
- 20 enlucidos modelados y enlucidos de piedras de colores/piedra natural.
Los enlucidos de estucado, los aplicados con rodillos y los pulverizados toman sus nombres del procedimiento de aplicación respectivo y no contienen materiales de relleno gruesos. Si es oportuno el perfeccionamiento de la superficie, se habla de enlucido modelado.

- 25 Los esgrafiados contienen porcentajes iguales de áridos con tamaños de grano muy diferentes. En el secado, los granos grandes son muy evidentes (mediante la reducción de volumen). El resultado es una superficie que recuerda a un esgrafiado mineral.

Los enlucidos pulidos y acanalados contienen un pequeño porcentaje de partículas con un grano considerablemente grande, que deja marcas de ranuras en la superficie en el suavizado ("lijado"). Dependiente del procedimiento de suavizado se puede obtener varias estructuras redondas o rectas.

- 30 Hoy en día se usa un porcentaje considerable de enlucidos de resinas sintéticas, principalmente en áreas exteriores, en CSAT. Un CSAT se compone de:

- 35 capa adhesiva,
panel de aislamiento térmico,
emplaste con refuerzo incorporado y
acabado final.

- 40 El adhesivo debe garantizar el contacto del aislamiento térmico con la superficie y por tanto adherirse bien a ambos componentes. El aislamiento térmico (generalmente paneles de fibra mineral o paneles de Styropor®) es el núcleo real del CSAT. Debe tener una baja conductividad del calor, suficiente resistencia a la tensión y ser no degradable. En una superficie crítica se sujeta adicionalmente con tacos especiales. El adhesivo casi siempre se usa como aglutinante para el emplaste. En la masa se inserta el refuerzo o armadura, que compensa las tensiones mecánicas y térmicas entre la superficie y los paneles de aislamiento y la capa de revestimiento.

Esta capa debe tener en particular una alta resistencia a la tensión y baja extensión. En general, se usan aquí tejidos de fibra de vidrio; los tejidos de plástico no son adecuados debido a su termoplaticidad. El acabado final debe ser

elástico hasta un cierto punto, pero en principio un enlucido de resina sintética estándar es adecuado para este propósito. En el proceso de enlucido se cumplen los requisitos habituales.

Otro objeto de la invención son los enlucidos que contienen

- 5 - al menos una dispersión de polímeros como la anteriormente descrita
- al menos un agente humectante o de dispersión
- al menos un pigmento inorgánico y/o al menos un material de relleno inorgánico
- otros agentes auxiliares habituales, como conservantes, antiespumantes, espesantes, filmógenos o impermeabilizadores.

10 La elección del espesante es muy crítica para las propiedades de fabricación del enlucido. Por tanto, un polímero que contenta un grupo carboxílico, como Latekoll®, garantiza suficiente adherencia en superficie mojada y permite un trabajo absolutamente sin manchas en el lijado.

15 Asimismo, los distintos ésteres de celulosa influyen en las propiedades de fabricación. Metil o hidroxietilcelulosa permiten una buena adherencia, pero puede presentarse fácilmente el manchado del enlucido. Metilhidroxipropilcelulosa permite una buena adherencia sin manchado. La selección del antiespumantes es asimismo muy importante. En caso de enlucidos de piedras de colores puede ser incluso deseable un cierto grado de formación de espuma para conseguir un enlucido flexible y fácilmente tratable.

Otros aditivos posibles: glicol (máx. 2 %) ayuda a incrementar la resistencia a las heladas en el recipiente. Elevadas adiciones de glicol, sin embargo, reducen la viscosidad. Plastificantes, como Plastilit® 3060, sirven para flexibilizar el enlucido.

20 En el caso de tales aditivos debe tenerse en cuenta que influyen en el secado y, en caso de un punto de ebullición <250 °C, deben clasificarse como VOC. Las sustancias tensioactivas, como emulsionantes, mejoran las propiedades de fabricación.

25 La preparación de estos enlucidos se realiza hoy en día generalmente en mezcladoras horizontales de circulación forzada. Dado que tiene que conseguirse tanto un elevado contenido en sólidos como una alta viscosidad, es necesario iniciar la dispersión. A continuación se añaden todos los aditivos y finalmente los materiales de relleno.

Otro objeto de la invención es un sistema compuesto de aislamiento térmico (SCAT) que contiene

- 30 - al menos una dispersión de polímeros como la anteriormente definida,
- una capa adhesiva,
- un panel de aislamiento térmico,
- un emplaste con refuerzo incorporado,
- un acabado final, así como
- otros agentes auxiliares habituales.

La invención se explica en detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Dispersiones de ejemplo

35 Preparación de la dispersión estándar = n-BA / copolímero MMA (49,2 / 48,0 % en peso) (ejemplo A)

Una mezcla de 231,09 g de agua, 4,5 g de una solución acuosa al 20 % de arilsulfonato, 0,12 de sulfato de cobre II y 30,30 g de alimentación 1 se colocó en un tanque provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y recipientes de alimentación. La alimentación 1 consistía en 244,14 g de agua, 8,0 g de una solución acuosa al 45 % de sal de sodio de ácido dodecil-difenil-éter-disulfónico, 12,0 g de una solución acuosa al 20 % con un polieoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ (18EO), 7,80 g de ácido acrílico, 18,0 g de acrilamida (al 50 %), 295,20 g de acrilato de n-butilo y 288,0 g de metacrilato de metilo.

40 El recipiente se calentó a 90 °C sin dejar de remover. A continuación, se añadieron 3,43 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio manteniendo la misma temperatura y se removió durante 5 minutos. Después, la alimentación 1 se midió en 180 minutos y simultáneamente se añadieron 15,43 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio.

45 Tras finalizar la alimentación 1, se removió durante 15 minutos y se neutralizó con 13,08 g de sosa cáustica (solución acuosa al 6,5 %). Después, se añadieron 9,06 g de terc-butilhidroperóxido (solución acuosa al 4 %) y 13,16 g de acetobisulfato (solución acuosa al 4,6 %) en 60 minutos. Tras finalizar las adiciones, se añadieron 35,97 g de agua.

50 A continuación, se enfrió la dispersión, se neutralizó con 20,88 g de sosa cáustica (solución acuosa al 4,9 %) y se filtró mediante un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,22 kg de una dispersión al 50 % sin coágulos. Los datos físicos de la dispersión se encuentran en la tabla 2.

Preparación de las dispersiones comparativas B, C y D

Se prepararon tres dispersiones comparativas:

- Variante n-BA/estireno (56/41,2 % en peso) Ejemplo B
- Variante EHA/MMA (49/48,2 % en peso) Ejemplo C
- Variante EHA/estireno (44/53,2 % en peso) Ejemplo D

El ejemplo B se prepara de la siguiente manera.

Una mezcla de 338,4 g de agua, 3 g de una solución acuosa al 20 % de arilsulfonato, 0,12 de sulfato de cobre II y 37,11 g de alimentación 1 se colocó en un tanque provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y recipientes de alimentación. La alimentación 1 consistía en 440,40 g de agua, 8,0 g de una solución acuosa al 45 % de sal de sodio de ácido dodecil-difenil-éter-disulfónico, 12,0 g de una solución acuosa al 20 % con un polieoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ (18EO), 7,80 g de ácido acrílico, 18,0 g de acrilamida (al 50 %), 336,0 g de acrilato de n-butilo y 247,2 g metacrilato de metilo.

El recipiente se calentó a 90 °C sin dejar de remover. A continuación, se añadieron 10,06 g de una solución acuosa al 2,4 % de peroxodisulfato de sodio manteniendo la misma temperatura y se removió durante 5 minutos. Después, la alimentación 1 se midió en 150 minutos y simultáneamente se añadieron 18,72 g de una solución acuosa al 2,6 % de peroxodisulfato de sodio.

Tras finalizar las adiciones 1 y 2, se añadieron 8,57 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio. Después se removió durante 45 minutos y se neutralizó con 12,6 g de amoníaco (solución acuosa al 4,8 %). Después, se añadieron 9,08 g de terc-butilhidroperóxido (solución acuosa al 4 %) y 13,15 g de acetobisulfato (solución acuosa al 4,6 %) en 60 minutos. Tras finalizar las adiciones, se añadieron 34,97 g de agua.

A continuación, se enfrió la dispersión, se neutralizó con 12,54 g de sosa cáustica (solución acuosa al 8,1 %) y se filtró mediante un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,53 kg de una dispersión al 40 %.

Los ejemplos C y D se prepararon de la misma manera que el ejemplo B. Para el ejemplo C, la alimentación 1 se preparó con 289,2 g de metacrilato de metilo y 294 g de acrilato de etilhexilo. En el ejemplo D, la alimentación 1 se preparó con 264 g de acrilato de etilhexilo y 319,2 g de estireno.

Preparación de las dispersiones de t-butilacrilato (ejemplos E a J, L, M, O a R, T y U)

Sobre la base de la dispersión estándar (ejemplo A) se prepararon distintas dispersiones que contenían t-BA. La temperatura de transición vítrea se varió de 0 hasta 40 °C.

- Variante n-BA/MMA/t-BA → con t-BA al 30-70 %
- Variante n-BA/estireno/t-BA → con t-BA al 30 %
- Variante n-BA/t-BA/VAc → con t-BA al 45-55 % y VAc al 14-20 %
- n-BA/MMA/t-BA/VAc → con t-BA al 30-35 % y VAc al 14-15 %
- n-BA/EA/t-BA/VAc → con t-BA al 49 % y VAc al 20 %
- n-BA/MMA/t-BA/EA → con t-BA al 35 %

n-BA = acrilato de n-butilo
MMA = metacrilato de metilo
t-BA = acrilato de terc-butilo
VAc = acetato de vinilo
EA = acrilato de etilo

Tabla 1: Composiciones de los ejemplos E a O

Muestra	Descripción	t-BA (g)	n-BA (g)	MMA (g)	S (g)	VAc (g)	EA (g)
E	t-BA (50 %) / n-BA (37,2 %) / MMA (10 %)	300	223,2	60			
F	t-BA (30 %) / n-BA (40,8 %) / MMA (26,4 %)	180	244,8	158,4			
G	t-BA (30 %) / n-BA (41 %) / S (26,2 %)	180	246		157,2		
H	t-BA (45 %) / n-BA (32,2 %) / VAc (20 %)	270	193,2			120	
I	t-BA (50 %) / n-BA (32,9 %) / VAc (14,3 %)	300	197,4			85,8	
J	t-BA (30 %) / n-BA (36,4 %) / MMA (16,8 %) / VAc (14 %)	180	218,4	100,8		84	

(continuación)

Muestra	Descripción	t-BA (g)	n-BA (g)	MMA (g)	S (g)	VAc (g)	EA (g)
L	t-BA (35 %) / n-BA (30,7 %) / MMA (31,5 %)	210	184,2	189			
M	t-BA (49 %) / n-BA (8,2 %) / EA (20 %) / VAc (20 %)	294	49,2			120	120
O	t-BA (35 %) / n-BA (17,6 %) / MMA (24,6 %) / EA (20 %)	210	105,6	147,6			120
P	t-BA (30 %) / n-BA (38,4 %) / MMA (28,8 %)	180	230,4	172,8			
Q	t-BA (35 %) / n-BA (37,2 %) / MMA (25 %)	210	223,2	150			
R	t-BA (55 %) / n-BA (27,9 %) / VAc (14,3 %)	330	167,4		85,8		
T	t-BA (35 %) / n-BA (27,2 %) / MMA (20 %) / EA (15 %)	210	163,2	120			90
U	t-BA (35 %) / n-BA (23,7 %) / MMA (18,5 %) / EA (20 %)	210	142,2	111			120

Preparación de las dispersiones de metacrilato de t-butilo (ejemplo K)

- 5 Sobre la base de las dispersiones comparativas se preparó una dispersión de t-BMA: variante t-BMA/nBA con la composición 48 y 49,2 % en peso de monómero principal, lo que significa que para este ejemplo la alimentación 1 se preparó con 288 g de terc-butilmetacrilato y 295,2 g de acrilato de n-butilo.

Preparación de la dispersión de acrilato de t-butilo en el ejemplo N

Sobre la base de la dispersión estándar se preparó una dispersión de t-BA (ejemplo N) en un procedimiento de dos etapas.

- 10 Una mezcla de 231,09 g de agua, 4,50 g de una solución acuosa al 20 % de arilsulfonato, 0,12 de sulfato de cobre II y 15,21 g de alimentación 1 se colocó en un tanque provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y recipientes de alimentación. La alimentación 1 consistía en 83 g de agua, 4,0 g de una solución acuosa al 45 % de sal de sodio de ácido dodecil-difenil-éter-disulfónico, 6,0 g de una solución acuosa al 20 % de un polieoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ (18EO), 3,90 g de ácido acrílico, 9,0 g de acrilamida (al 50 %), 97,50 g de acrilato de n-butilo,
- 15 105,0 g de metacrilato de terc-butilo, 90,0 g de acetato de vinilo y 40 g de una solución acuosa al 3 % de sodio pirofosfato.
- El recipiente se calentó a 90 °C sin dejar de remover. A continuación, se añadieron 3,43 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio manteniendo la misma temperatura y se removió durante 5 minutos. Después, la
- 20 alimentación 1 se midió en 75 minutos y simultáneamente se añadieron 36,86 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio. Tras finalizar la alimentación 1, se añadió inmediatamente la alimentación 2 en 75 minutos. La alimentación 2 consistía en 83,3 g de agua, 4,0 g de una solución acuosa al 45 % de sal de sodio de ácido dodecil-difenil-éter-disulfónico, 6,0 g de una solución acuosa al 20 % de un polieoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ (18EO), 3,90 g de ácido acrílico, 9,0 g de acrilamida (al 50 %), 59,70 g de acrilato de n-butilo, 105,0 g de metacrilato de terc-butilo, 126,0 g de metacrilato de metilo y 40 g de una solución acuosa al 3 % de sodio pirofosfato.
- 25 Tras finalizar la alimentación 2, se removió durante 15 minutos y se neutralizó con 13,08 g de sosa cáustica (solución acuosa al 6,5 %). Posteriormente se añadieron 11,82 g de terc-butilhidroperóxido (solución acuosa al 1,5 %) y 11,82 g de ácido ascórbico (solución acuosa al 1,5 %) en 60 minutos. Tras finalizar las adiciones, se añadieron 16,54 g de agua.

- 30 A continuación, se enfrió la dispersión, se neutralizó con 20,88 g de sosa cáustica (solución acuosa al 4,9 %) y se filtró mediante un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,23 kg de una dispersión al 40 % sin coágulos.

Preparación de la dispersión de acrilato de t-butilo en el ejemplo S

Sobre la base de la dispersión estándar se preparó la dispersión de t-BA del ejemplo S.

- 35 Una mezcla de 231,09 g de agua, 4,50 g de una solución acuosa al 20 % de arilsulfonato, 0,12 de sulfato de cobre II y 29,73 g de alimentación 1 se colocó en un tanque provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y recipientes de alimentación. La alimentación 1 consistía en 147,89 g de agua, 8,0 g de una solución acuosa al 45 % de sal de sodio de ácido dodecil-difenil-éter-disulfónico, 12,0 g de una solución acuosa al 20 % de un polieoxilato de alcohol graso C₁₆C₁₈ (18EO), 7,80 g de ácido acrílico, 18,0 g de acrilamida (al 50 %), 195,0 g de acrilato de n-butilo, 210,0 g de metacrilato de terc-butilo, 88,2 g de metacrilato de metilo, 90,0 g de acetato de vinilo y 80,0 g de una solución acuosa al 3 % de sodio pirofosfato.

El recipiente se calentó a 90 °C sin dejar de remover. A continuación, se añadieron 3,43 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio manteniendo la misma temperatura y se removió durante 5 minutos. Después, la alimentación 1 se midió en 150 minutos y simultáneamente se añadieron 36,86 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio.

- 5 Tras finalizar la alimentación 1, se removió durante 15 minutos y se neutralizó con 13,08 g de sosa cáustica (solución acuosa al 6,5 %). Posteriormente se añadieron 11,82 g de terc-butilhidroperóxido (solución acuosa al 1,5 %) y 11,82 g de ácido ascórbico (solución acuosa al 1,5 %) en 60 minutos. Tras finalizar las adiciones, se añadieron 34,97 g de agua.

- 10 A continuación, se enfrió la dispersión, se neutralizó con 20,88 g de sosa cáustica (solución acuosa al 4,9 %) y se filtró mediante un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,22 kg de una dispersión al 40 % sin coágulos.

Tabla 2

A continuación se presenta una tabla con los datos físicos de las distintas dispersiones preparadas:					
A		dispersión estándar			
B-D		dispersiones comparativas			
E a J y L a U		dispersiones de t-BA			
K		dispersión de t-BMA			
Nombre	Descripción	Contenido de sólido (%)	Valor LD (%)	Tamaño de partícula (nm)	Tg (°C)
A	n-BA (49,2 %)/MMA (48 %)	48,2	87	135	17
B	S (41,2 %) / nBa (56 %)	39,0	83	121	13
C	MMA (48,2 %) / EHA (49 %)	39,5	86	135	12
D	S (53,2 %) / EHA (44 %)	39,4	79	124	20
E	t-BA (50 %) / n-BA (37,2 %) / MMA (10 %)	48,2	89	135	14
F	t-BA (30 %) / n-BA (40,8 %) / MMA (26,4 %)	48,8	86	141	16
G	t-BA (30 %) / n-BA (41 %) / S (26,2 %)	48,3	90	109	21
H	t-BA (45 %) / n-BA (32,2 %) / VAc (20 %)	47,0	92	119	11
I	t-BA (50 %) / n-BA (32,9 %) / VAc (14,3 %) t-BA / n-BA / MMA / VAc	47,9	91	121	11
J	(30 %) (36,4 %) (16,8 %) (14 %)	48,2	87	138	18
K	tBMA (48 %) / nBA (49,2 %)	37,3	85	147	21
L	t-BA (35 %) / n-BA (30,7 %) / MMA (31,5 %)	48,8	86	143	25
M	t-BA (49 %) / n-BA (8,2 %) / EA (20 %) / VAc (20 %)	48,1	88	135	20
N	t-BA (35 %) / n-BA (26,2 %) / MMA (21 %) / VAc (15 %)	47,4	93	111	12
O	t-BA (35 %) / n-BA (17,6 %) / MMA (24,6 %) / EA (20 %)	47,3	88	131	24
P	t-BA (30 %) / n-BA (38,4 %) / MMA (28,8 %)	49,0	89	127	19
Q	t-BA (35 %) / n-BA (37,2 %) / MMA (25 %)	48,8	88	133	21

(continuación)

Nombre	Descripción	Contenido de sólido (%)	Valor LD (%)	Tamaño de partícula (nm)	Tg (°C)
R	t-BA (55 %) / n-BA (27,9 %) / VAc (14,3 %)	48,3	92	115	21
S	t-BA (35 %) / n-BA (32,5 %) / MMA (14,7 %) / VAc (15 %)	48,5	90	133	18
T	t-BA (35 %) / n-BA (27,2 %) / MMA (20 %) / EA (15 %)	48,5	87	145	19
U	t-BA (35 %) / n-BA (23,7 %) / MMA (18,5 %) / EA (20 %)	48,9	91	122	19

El porcentaje de sólidos se determinó gravimétricamente; el valor de PH con una sonda de vidrio en un estado diluido; LD es la transparencia de una dispersión de 0,01 % en peso, que se determinó con un fotómetro (instrumento: Hach DR/2010) en una longitud de onda de 600 nm; el tamaño de las partículas se midió mediante dispersión lumínica (instrumento: High Performance Particle Sizer HPPS 5001 de Malvern Instruments); la temperatura de transición vítrea se determinó a través de DSC (instrumento: DSC Q2000 V24.4, Build 116).

Ensayo de las dispersiones de los ejemplos

Análisis termogravimétrico

- 10 Las dispersiones se analizaron mediante un análisis termogravimétrico (ATG), en el que se midió el cambio en la masa de una muestra dependiendo de la temperatura y el tiempo. Se usó el instrumento TG50 de Mettler (Waage Mettler M3).

- 15 Se preparan películas gruesas de aprox. 1 mm de las dispersiones mediante secado (2 días a 23 °C). Se pesan de 10 hasta 15 mg de la película en un pequeño crisol de un material refractario interno (como platino). La muestra se calienta en un horno a temperaturas de hasta 900 °C. El soporte de muestras se acopla a una microbalanza que registra los cambios de masa de la muestra durante el proceso de calentamiento. Un termopar bien ajustado al crisol mide la temperatura. Durante el análisis, el espacio de la muestra se limpia con varios gases según necesidades. En primer lugar, la muestra se calentó de 30 °C hasta 550 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo nitrógeno y después de 550 °C hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo aire. La descomposición se mide como un gráfico de pérdida de peso contra temperatura.

Los análisis termogravimétricos de las películas de dispersión de t-BA (ejemplos E a J y L a O) se realizaron con respecto a la estándar (ejemplo A). Se pueden extraer las siguientes conclusiones de la comparación de las curvas de pirólisis. La película estándar y las películas de polímero comparativo de los ejemplos B, C y D no difieren significativamente.

- 25 Para todas las películas de dispersión no se observa ninguna pérdida de peso por debajo de 200-210 °C, es decir, no hay descomposición de las cadenas de polímero. A partir de 210 °C, los polímeros de t-BA muestran una pérdida de peso sustancial en comparación con la estándar: a 350 °C, el porcentaje que queda es de 55-80 %, mientras que la estándar aún presenta aprox. 96-97 % de la masa.
- 30 Por encima de 390 °C las curvas de las películas de t-BA y las del estándar se cruzan: es decir, en el rango de temperatura, la película estándar se descompone y libera gases pirolíticos combustibles en mucha mayor medida. Los fuegos normales presentan temperaturas de combustión de aproximadamente 400-500 °C. Si los polímeros en este rango de temperatura liberaron gases pirolíticos, favorecerían por tanto el fuego y serían menos adecuados para el uso deseado. Si los polímeros ya liberan masa por debajo de esta temperatura, queda mucho menos polímero para poder conservar el fuego en este rango de temperatura crítico. Los mejores resultados se muestran en los terpolímeros n-BA/t-BA/VAc: en estos, el porcentaje de residuo que favorecen el fuego es solo de aprox. 35 % de la masa inicial (a 410 °C).
- 35 Los resultados de las mediciones de ATG llevan en condiciones prácticas a reacciones al fuego mejoradas, como muestran los siguientes “pruebas de fuego”.

“Pruebas de fuego”

- 40 En cada caso se preparó una formulación de enlucido pulido de las dispersiones anteriores, de acuerdo con las siguientes formulaciones:

26,4 g	de dispersión, aprox. al 50 %
1,6 g	de Calgon N, 25 % (agente de dispersión, BK Giulini)
0,6 g	de Parmetol A26 (biocida, Schülke & Mayr)
0,6 g	de Agitan 280 (antiespumante, Münzing Chemie GmbH)
1,6 g	de Latekoll D, 8 % (espesante, BASF SE)
2 g	de Varsol K60 (disolvente)
2 g	de butildiglicol (disolvente)
1,2 g	de Basophob WDS (BASF SE)
5,6 g	de Kronos 2044 (dióxido de titanio, pigmento blanco, Kronos Titan)
79 g	de Omyacarb 40GU (carbonato de calcio, material de relleno, Omya GmbH)
51 g	de Omyacarb 130GU (carbonato de calcio, material de relleno, Omya GmbH)
13 g	de Plastorit 0,5 (agente mateante, Luzenac GmbH)
9 g	de gravilla redonda de cuarzo de 1,5 mm (grano)
6,4 g	de agua

5 La formulación del enlucido se mezcló y en cada caso se aplicaron 55 g de enlucido en un tejido de vidrio de 5 mm de espaciamiento reticulado y 10*10 cm de tamaño usando una espátula y se dejó secar durante un día a temperatura ambiente y a continuación durante 7 días a 40 °C en un horno de secado.

Las muestras de enlucido secas se sujetaron perpendicularmente y la llama de un mechero de gas (soplete de un camping gas, potencia del quemador media) se aplicó a una distancia de 5 cm.

10 El enlucido de la dispersión comparativa B se quemó tras solo 37 segundos, es decir, el enlucido se destruyó mecánicamente en el fuego, aparecieron agujeros en la superficie y se quemó incluso en la parte de atrás donde no se aplicó la llama directamente.

El enlucido de la dispersión comparativa C se quemó tras solo 60 segundos, es decir, el enlucido se destruyó mecánicamente en el fuego, aparecieron agujeros en la superficie y se quemó incluso en la parte de atrás donde no se aplicó la llama directamente.

15 El enlucido de la dispersión comparativa D humea intensamente con la aplicación de la llama pero permanece mecánicamente estable, es decir, no se quema en la parte de atrás. Tras una aplicación de llama de 30 minutos se dio por finalizada la prueba.

El enlucido de la dispersión K de acuerdo con la invención humea escasamente con la aplicación de la llama y también permanece mecánicamente estable, es decir, no se quema en la parte de atrás. Tras una aplicación de llama de 30 minutos se dio por finalizada la prueba.

20 Pruebas de cono calorímetro

→ Formulación de enlucido

Los enlucidos se prepararon de las dispersiones de la Tabla 1 (pruebas A, E hasta J, P hasta U) de acuerdo con la siguiente formulación y se aplicaron a un tejido de vidrio, como anteriormente, y se dejaron secar.

66 g	de dispersión, aprox. al 50 %
3 g	de Calgon N, 25 % (agente de dispersión)
1,5 g	de Parmetol A26 (biocida, Schülke & Mayr)
1,5 g	de Agitan 280 (antiespumante, Münzing Chemie GmbH)
4 g	de Latekoll D, 8 % (espumante, BASF SE)
5 g	de Varsol K60 (disolvente)
5 g	de butildiglicol (disolvente)
3 g	de Basophob WDS (BASF SE)
14 g	de Kronos 2044 (dióxido de titanio, pigmento blanco, Kronos Titan)
180 g	de Omyacarb 40GU (carbonato de calcio, material de relleno, Omya GmbH)
45 g	de Omyacarb 130GU (carbonato de calcio, material de relleno, Omya GmbH)
45 g	de hidróxido de aluminio, 40 m (agente ignífugo)
32,5 g	de Plastorit 0,5 (agente mateante, Luzenac GmbH)
100 g	de gravilla redonda de cuarzo de 1,5 mm (grano)
27,5 g	Agua

→ Descripción de ensayo de “cono calorímetro”

- La prueba se realiza en cuerpos de prueba que están sujetos a tensión térmica con intensidad de irradiación constante en orientación horizontal por un panel radiante situado encima. Además, se usa un encendedor por chispa. El flujo de volumen del ventilador de aire extraído se fija en 0,024 m/s. Se fijan como intensidades de irradiación alternativamente 30 kW/m² o 50 kW/m². La prueba dura 20 minutos. Durante la prueba se documenta el comportamiento de los cuerpos de prueba.

Dimensiones de los cuerpos de prueba: Para las pruebas, se producen muestras con las medidas (100x100x3) mm. Los cuerpos de prueba se almacenan antes de la prueba hasta que tienen una masa constante, pero durante al menos 24 horas, a 23 °C/50 % h.r.

- El índice de emisión de calor se calcula mediante el consumo de oxígeno, que se calcula constantemente durante la prueba. El índice medio de emisión de calor (ARHE, por sus siglas en inglés) con el tiempo se calcula como un parámetro de evaluación de y el valor MAHRE (valor máximo del ARHE, basado en la duración de la prueba) se calcula de ahí.

→ Resultados

- Las muestras de enlucido que se fabricaron de las dispersiones A, E-J y P-U se probaron en un cono calorímetro de acuerdo con la norma “ISO 5660 parte 1: 2002-12, pruebas de comportamiento al fuego”.

- Para las muestras de enlucido que se fabricaron de las dispersiones A y E-J, el valor máximo del índice medio de la emisión de calor (MARHE) se evaluó en una energía incidente de 30 kW/m². Un valor numérico bajo de MARHE es naturalmente más ventajoso que un valor numérico alto para el comportamiento al fuego real de una pintura o un enlucido.

Nombre	Descripción	MARHE [kW/m ²]
A	n-BuA (49,2 %) / MMA (48 %)	44
E	t-BuA (50 %) / n-BuA (37,2 %) / MMA (10 %)	41
F	t-BuA (30 %) / n-BuA (40,8 %) / MMA (26,4 %)	41
G	t-BuA (30 %) / n-BuA (41 %) / S (26,2 %)	52
H	t-BuA (45 %) / n-BuA (32,2 %) / VAc (20 %)	33
I	t-BuA (50 %) / n-BuA (32,9 %) / VAc (14,3 %)	35
J	t-BuA (30 %) / n-BuA (36,4 %) / MMA (16,8 %) / VAc (14 %)	42

- Es evidente que las muestras con dispersiones que contienen t-BuA tienen valores MARHE más ventajosos en la prueba de fuego de cono. Un elevado porcentaje de estireno es perjudicial para la prueba, ya que el porcentaje de combustible aumenta (ejemplo G, MAHRE 52; una dispersión de n-BuA (49,2 %)/S(48 %) muestra incluso un valor MAHRE de 63). Los resultados son especialmente favorables para las muestras cuyos polímeros contienen adicionalmente acetato de vinilo (muestra H con MARHE de 33).

- Para las muestras de enlucido que se prepararon de las dispersiones P hasta U, el valor máximo del índice medio de emisión de calor (MARHE) se evaluó en esta serie en una energía incidente de 50 kW/m². Debido a la elevada radiación térmica usada en esta serie de ensayos, los valores numéricos de MARHE no son comparables a aquellos de la serie de ensayos con 30 kW/m². Asimismo, un valor numérico bajo de MARHE es naturalmente más ventajoso que un valor numérico alto para el comportamiento al fuego real de una pintura o un enlucido en esta serie de ensayos.

Nombre	Descripción	MARHE [kW/m ²]
P	t-BuA (30 %) / n-BuA (38,4 %) / MMA (28,8 %)	61
Q	t-BuA (35 %) / n-BuA (37,2 %) / MMA (25 %)	55
R	t-BuA (55 %) / n-BuA (27,9 %) / VAc (14,3 %)	49
S	t-BuA (35 %) / n-BuA (32,5 %) / MMA (14,7 %) / VAc (15 %)	53
T	t-BuA (35 %) / n-BuA (27,2 %) / MMA (20 %) / EA (15 %)	61
U	t-BuA (35 %) / n-BuA (23,7 %) / MMA (18,5 %) / EA (20 %)	52

- 5 Es evidente que las muestras con dispersiones que contienen t-BA tienen valores MARHE más ventajosos en la prueba de fuego de cono con 50 kWh/m^2 . En comparación, una dispersión puramente de acrilato de n-BuA (49,2 %) y MMA (48 %) presenta un valor MARHE de 70 y una dispersión de estireno/acrilato de n-BuA (49,2 %) y estireno (48 %) un valor MARHE de 100. Los resultados son especialmente favorables para las muestras cuyos polímeros contienen adicionalmente acetato de vinilo o acrilato de etilo.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión acuosa de polímero que contiene al menos un polímero (P), que se obtiene mediante polimerización en emulsión por radicales de al menos un monómero etilénicamente insaturado (M1) y del 25 al 60 % en peso de (met)acrilato de terc-butilo, como aglutinante en productos químicos para la construcción, **caracterizado por que** la mezcla de los monómeros principales (HM) se selecciona del grupo de (met)acrilato de terc-butilo con metacrilato de metilo, n-BA/acetato de vinilo, n-BA/MMA/acetato de vinilo, n-BA/acrilato de etilo/acetato de vinilo o n-BA/MMA/acrilato de etilo.
 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del producto químico para la construcción se trata de una pintura.
 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del producto químico para la construcción se trata de un enlucido.
 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del producto químico para la construcción se trata de un sistema compuesto de aislamiento térmico.
 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del producto químico para la construcción se trata de un adhesivo de construcción.
 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del producto químico para la construcción se trata de un emplaste.
 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la mejora del comportamiento al fuego.
 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de polímero contiene del 30 al 45 % en peso de (met)acrilato de terc-butilo.
 9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el porcentaje de los monómeros (M1) se encuentra en el intervalo del 40 al 75 % en peso con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización en emulsión.
 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el porcentaje principal de los monómeros M1 (HM) es de al menos del 50 % en peso con respecto al peso total de los monómeros (M1).
 11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el porcentaje secundario de los monómeros (M1) (NM) se selecciona del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, y mezclas de los mismos.
 12. Pintura que contiene
 - al menos una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11
 - al menos un material de relleno inorgánico y/o al menos un pigmento inorgánico
 - al menos un agente auxiliar habitual y
 - agua.
 13. Sistema compuesto de aislamiento térmico (SCAT) que contiene
 - al menos una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11
 - una capa adhesiva
 - un panel de aislamiento térmico
 - un emplaste con refuerzo incorporado
 - un enlucido final, y
 - otros materiales auxiliares habituales.
 14. Enlucido que contiene
 - al menos una dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11
 - al menos un agente humectante o de dispersión
 - al menos un pigmento inorgánico y/o al menos un material de relleno inorgánico
- otros agentes auxiliares habituales, como conservantes, antiespumantes, espesantes, filmógenos o impermeabilizadores.