

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 582**

51 Int. Cl.:

C08L 33/04 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13724276 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2855579**

54 Título: **Composiciones acuosas de aglutinante**

30 Prioridad:

24.05.2012 EP 12169244

06.11.2012 EP 12191424

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

26.05.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HARTIG, JENS;
DARGATZ, MANFRED;
HÄBERLE, KARL y
ENCK, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 571 582 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas de aglutinante

La presente invención se refiere a composiciones acuosas de aglutinante que se basan en dispersiones acuosas de polímero multietapa, a los usos de tales composiciones de aglutinante y a composiciones de revestimiento que las contienen.

Las dispersiones acuosas de polímeros que forman películas de polímero cuando se evapora el medio acuoso de dispersión son ampliamente utilizadas. Se utilizan, por ejemplo, como sistemas de aglutinantes acuosos en pinturas, en barnices, en masas para estucar papel, en sistemas de revestimiento de cuero, en sistemas de revestimiento para las molduras de minerales, tales como placas de fibrocemento y tejas para techos de hormigón, en imprimaciones anticorrosivas para metales, como aglutinantes en la producción de telas no tejidas, como materiales de base para adhesivos, como aditivos para composiciones de fraguado hidráulico tales como yeso o cemento, como aditivos para materiales de construcción de arcilla o de marga, para la producción de membranas y similares.

Se ha comprobado que las dispersiones de polímeros que tienen cadenas de polímeros reticulados poseen propiedades que pueden ser ventajosas para muchas de tales aplicaciones. Las cadenas de polímero se pueden reticular durante o después de la polimerización por emulsión. La primera se conoce como reticulación interna, la última como reticulación externa. Ejemplos de reticulación interna son polimerizaciones por radicales libres de monómeros monoinsaturados en presencia de monómeros poliinsaturados, que funcionan como agentes de reticulación. En el caso de la reticulación externa, los polímeros que tienen determinados grupos funcionales o reactivos se reticulan generalmente por irradiación o por adición de un agente de reticulación que reacciona con los grupos funcionales/reactivos del polímero para formar un enlace de coordinación o covalente.

Es bien conocido que la adición de agentes de reticulación para formulaciones de revestimiento formadoras de películas que se basan en dispersiones de polímeros puede dar lugar a revestimientos con propiedades mejoradas tales como resistencia a los disolventes, dureza y resistencia a la abrasión.

El uso de polímeros que contienen grupos carboxilo en combinación con policarbodiimidias para la reticulación externa se conoce de los documentos US 4.977.219, US 5.047.588, US 5.117.059, EP 0 277 361, EP 0 507 407, EP 0 628 582 y US 5.352.400. Se supone que la reticulación se basa en la reacción de los grupos carboxilo de los polímeros con policarbodiimidias. La reacción generalmente da como resultado reticulaciones covalentes que se basan predominantemente en enlaces de urea N-acilo (J. W. Taylor y D. R. Bassett, en E. J. Glass (Ed.), Technology for Waterborne Coatings, ACS Symposium Series 663, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1997, capítulo 8, páginas 137-163).

Los procedimientos desvelados en los documentos anteriormente mencionados tienen varias desventajas, especialmente cuando se usan en aplicaciones de revestimiento. En particular, en el caso de que se utilicen policarbodiimidias aromáticas, la película de revestimiento obtenida tiende a sufrir decoloración no deseada cuando se expone a la luz UV. Si, por otro lado, se usan policarbodiimidias alifáticas, el procedimiento de reticulación a menudo procede tan rápidamente que ya está bastante avanzada o incluso terminada antes de que se complete la formación de la película de revestimiento. Como consecuencia, el procedimiento de formación de la película se ve afectado dando lugar a revestimientos generalmente pobres que son con frecuencia porosos y/o frágiles. Además, el procedimiento de reticulación rápida también hace que las composiciones de revestimiento que contienen policarbodiimidias alifáticas tengan generalmente una vida útil indeseablemente corta.

Estos problemas se abordan en el documento EP 0 780 440 mediante el uso de composiciones reticulables que incluyen policarbodiimidias alifáticas y ciertos polímeros. Se sabe que estas composiciones retrasan el procedimiento de reticulación y, por lo tanto, supuestamente dan como resultado revestimientos de mejor calidad. Sin embargo, los polímeros del documento EP 0 780 440 están muy limitados en su alcance, ya que están obligados a incluir grupos ácidos que contienen azufre o fósforo, los cuales rara vez se desean en dispersiones de polímeros formadores de película. Por otra parte, todas las composiciones desveladas en el documento EP 0 780 440 contienen cantidades relativas elevadas de policarbodiimida que por lo general son bastante caras y potencialmente tóxicas.

El documento US 2011/0151128 desvela composiciones de revestimiento acuosas, curables, de un componente que contienen productos de reacción de ácidos cetocarboxílicos con policarbodiimidias como agentes de reticulación.

El documento US 2011/0217471 describe policarbodiimidias modificadas con grupos hidrófilos basadas en tetrametilxilileno diisocianato que son útiles como agentes de reticulación para composiciones de revestimiento a base de agua.

El documento EP 1 227 116 describe composiciones acuosas de revestimiento de dos componentes que contienen un polímero aglutinante con ácido carboxílico y grupos funcionales hidroxilo y un agente de reticulación polifuncional que tiene grupos funcionales seleccionados de grupos isocianato, carbodiimida, aziridinilo y epoxi. En el polímero aglutinante, la cantidad de monómeros que tienen grupos ácidos es de al menos 5 % en peso del polímero aglutinante.

Las dispersiones acuosas de polímeros para su uso en aplicaciones de revestimiento son también conocidas en la técnica anterior y se preparan en un procedimiento de polimerización multietapa. Por lo tanto, el documento EP 2 371 870 describe polímeros en emulsión acuosa multietapa con partículas de polímero que comprenden una primera capa de polímero y un segundo núcleo de polímero. Estos polímeros en emulsión acuosa se caracterizan en el documento EP 2 371 870 por tener niveles bajos de compuestos orgánicos volátiles y por proporcionar revestimientos con propiedades bien equilibradas. Sin embargo, todos los polímeros en emulsión desvelados en el documento EP 2 371 870 no incluyen medios para la reticulación covalente y dan lugar a revestimientos con durezas y/o resistencias al agua comprometidas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar aglutinantes basados en dispersiones acuosas de polímeros que tienen propiedades de rendimiento mejoradas y no tienen las deficiencias de los aglutinantes conocidos de la técnica anterior.

Sorprendentemente, se ha encontrado que este y otros objetos se consiguen mediante composiciones de aglutinante a base de dispersiones acuosas de polímero multietapa con partículas de polímero que comprenden un primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 30 °C y un segundo polímero que tiene una T_g de no más de 20 °C, donde la composición de aglutinante incluye al menos una carbodiimida que tiene al menos dos restos de carbodiimida, que están unidos a un átomo de carbono alifático.

La invención en consecuencia proporciona una primera composición acuosa de aglutinante que comprende

a) un polímero P en la forma de una dispersión acuosa de polímero multietapa de partículas de polímero dispersas, en donde las partículas de polímero comprenden un primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M-A y un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 20 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados MB, donde los monómeros etilénicamente insaturados M-A y M-B comprenden juntos :

i. de 85 % a 99,45 % en peso, preferentemente 87,5 % a 97 % en peso y en particular 90 % al 95,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;

ii. de 0,5 % a 10 % en peso, preferentemente 1 % a 7,5 % en peso y en particular 1,5 % a 6,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar;

iii. de 0,05 a 0,5 % en peso, preferentemente 0,15 % a 0,5 % en peso y en particular 0,3 % a 0,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido y

iv. opcionalmente 0 a 5 % en peso y en particular 0 a 4,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados

y

b) al menos una carbodiimida que tiene al menos dos restos de carbodiimida, que están unidos a un átomo de carbono alifático.

En este contexto "neutral" significa que los monómeros M1 y M2 no están protonados ni actúan como un ácido en un medio acuoso.

La composición acuosa de aglutinante de la invención comprende preferentemente un polímero P en la forma de una dispersión acuosa de polímero multietapa de partículas de polímero dispersas, también denominada en el presente documento como dispersión D, donde las partículas de polímero comprenden un primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M-A, y un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 20 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M-B, en donde las partículas de polímero comprenden:

a) 5 a 50 % en peso, más preferentemente 15 a 50 % en peso y en particular 20 a 45 % en peso, en base en cada caso al peso total del primer polímero y del segundo polímero, de dicho primer polímero, donde los monómeros M-A que forman el primer polímero consisten en:

i. 80 hasta 99,4 % en peso, preferentemente 81 a 95 % en peso y, en particular 82,5 a 93 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;

ii. de 0,5 % a 20 % en peso, preferentemente 2,5 a 18 % en peso y en particular 5 a 16 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1

bar.

iii. de 0,1 a 2 % en peso, preferentemente 0,5 a 1,75 % en peso y en particular 1 a 1,6 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido;

5 b) 50 a 95 % en peso, más preferentemente 52 a 85 % en peso y en particular 55 a 80 % en peso, en base en cada caso al peso total del primer polímero y del segundo polímero, de dicho segundo polímero, donde los monómeros M-B que forman el segundo polímero comprenden

10 iv. 90 a 100 % en peso, preferentemente 91,5 a 100 % en peso y, en particular 92,5 a 98 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar y

v. opcionalmente 0 a 10 % en peso, preferentemente 0 a 8 % en peso y en particular 0 a 6,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados;

15 donde el polímero P es como se define arriba y, en particular, tiene la misma composición general que los monómeros M-A y M-B detallados más arriba.

La dispersión D definida anteriormente representa una realización per se de la presente invención.

20 Por temperatura de transición vítrea (T_g) se entiende en el presente documento la temperatura de punto medio de acuerdo con ASTM 3418/82, determinada por medio de análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA). La temperatura de transición vítrea de un polímero también se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con el procedimiento indicado en relación con los ejemplos. Las temperaturas de transición vítrea de dichos primero y segundo polímeros se pueden establecer a través de la selección apropiada de los monómeros M-A y M-B, respectivamente. La temperatura de transición vítrea (T_g) de dicho primer polímero incluido en el polímero P es generalmente de al menos 40 °C, preferentemente al menos 60 °C y en particular al menos 70 °C. Por ejemplo, la T_g del primer polímero puede estar en el intervalo de 40 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 60 a 150 °C y específicamente en el intervalo de 70 a 120 °C. La T_g segundo polímero incluido en el polímero P, a su vez, es generalmente no más de 35 °C, preferentemente no más de 30 °C y en particular no más de 25 °C. Por ejemplo, la T_g del segundo polímero puede estar en el intervalo de -25 a 35 °C, preferentemente en el intervalo de -20 a 30 °C y específicamente en el intervalo de -15 a 25 °C.

30 La invención proporciona además una dispersión acuosa de polímero multietapa de partículas de polímero dispersas, como se define anteriormente, que se obtiene por polimerización en emulsión acuosa secuencial por radicales, que comprende

35 (1) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-A para obtener una dispersión acuosa del primer polímero y
(2) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-B en la dispersión acuosa del primer polímero.

40 Las composiciones de aglutinante de la invención son adecuadas para una multiplicidad de aplicaciones en las que se usan composiciones de aglutinante a base de dispersiones acuosas de polímeros. Cuando se utilizan como aglutinantes en composiciones de revestimiento, dan como resultado revestimientos que, en comparación con los revestimientos obtenidos a partir de los aglutinantes de la técnica anterior a base de una combinación de un polímero modificado con carboxilo y un policarodiimida, exhiben resistencias igualmente favorables al agua, vapor de agua y productos químicos, aunque con una flexibilidad sustancialmente mejorada. Además, las composiciones de aglutinante de la invención tienen viscosidades inferiores a valores de pH básico y también vidas útiles más largas que dichos aglutinantes de la técnica anterior que comprenden polímeros con una mayor proporción de grupos carboxilo. Además, mediante el uso de los aglutinantes de la invención en pinturas y barnices, es posible obtener revestimientos de alta calidad que generalmente tienen una buena adhesión a una multitud de superficies. Por lo tanto, las composiciones de la invención son particularmente útiles como agentes aglutinantes en imprimaciones para sustratos metálicos, en los sistemas de pintura de capa final para revestimientos de múltiples capas sobre superficies de metal y plástico, en barnices de madera y en aplicaciones de suelo. Por otra parte, en comparación con los aglutinantes a base de resinas epoxi o de poliuretano de uso común, las composiciones de aglutinante de la invención tienen bajos niveles disolventes y de componentes reactivos, los cuales son indeseables ya que pueden presentar riesgos ambientales y/o para la salud.

La presente invención proporciona en consecuencia además el uso de composiciones de aglutinante como se define anteriormente en composiciones de revestimiento para el revestimiento de superficies metálicas.

55 La presente invención proporciona además el uso de composiciones de aglutinante como se define anteriormente en composiciones de revestimiento para el revestimiento de superficies de madera.

La presente invención proporciona además el uso de composiciones de aglutinante como se define anteriormente en composiciones de revestimiento para recubrir superficies de plástico o de materiales compuestos.

La presente invención proporciona además el uso de composiciones de aglutinante como se define anteriormente en composiciones de revestimiento para el revestimiento de superficies de hormigón o superficies de placas de fibrocemento.

5 Los polímeros P de las dispersiones acuosas de polímero multietapa utilizados para producir los revestimientos de la invención están presentes en forma de partículas de polímero dispersas. Los polímeros P se pueden obtener generalmente mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M-A y M-B, que comprenden los monómeros especificados anteriormente y a continuación en las cantidades indicadas allí.

10 Adicionalmente, la invención proporciona composiciones de revestimiento, especialmente pinturas, barnices, lacas, selladores y materiales de revestimiento para superficies de hormigón o superficies de placas de fibrocemento, que comprenden una composición de aglutinante de la invención.

En el contexto de la presente invención la expresión "alquilo" comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificada, especialmente con 1 a 30 átomos de carbono, es decir, "alquilo C₁-C₃₀".

15 Grupos alquilo de cadena corta adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo C₁-C₇ de cadena lineal o ramificada, preferentemente alquilo C₁-C₆ y más preferentemente alquilo C₁-C₄. 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.

20 Grupos alquilo de cadena más larga adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo C₈-C₃₀ de cadena lineal y ramificada, preferentemente grupos alquilo C₈-C₂₀. Preferentemente, estos son predominantemente radicales alquilo lineales, tales como los que existen en ácidos grasos naturales o sintéticos y alcoholes grasos y también en alcoholes de procedimiento oxo. Incluyen, por ejemplo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo y n-nonadecilo. La expresión "alquilo" comprende radicales alquilo sustituidos y no sustituidos.

Las observaciones anteriores relativas a los grupos alquilo también se aplican de forma análoga a los grupos alquilo en alcohol, alquilamina, alquilcetona y ácidos alcanocarboxílico.

30 La expresión "alquileno" en el contexto de la presente invención es sinónimo de cadena lineal o ramificada de alcanodiilo grupos que tienen 1 a 7 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1, 3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,2-propileno, etc.

Como se ha descrito en detalle antes, las partículas de polímero del polímero P que se incluye en la composición acuosa de aglutinante según la presente invención comprenden un primer polímero compuesto por monómeros M-A etilénicamente insaturados y un segundo polímero compuesto por monómeros M-B etilénicamente insaturados.

35 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición acuosa de aglutinante comprende partículas de polímero del polímero P que consisten en dicho primer polímero y dicho segundo polímero.

La cantidad del primer polímero generalmente está en el intervalo de 2 a 60 % en peso, preferentemente de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 15 a 50 % en peso y en particular de 20 a 45 % en peso, en base en cada caso al peso total del primer polímero y el segundo polímero.

40 El primer polímero del polímero P de acuerdo con la invención está formado preferentemente por monómeros M-A, que comprenden:

- i. de 80 a 99,4 % en peso, más preferentemente 81 a 95 % en peso y, en particular 82,5 a 93 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;
- 45 ii. de 0,5 % a 20 % en peso, más preferentemente 2,5 a 18 % en peso y en particular 5 a 16 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar.
- iii. de 0,1 a 2 % en peso, más preferentemente 0,5 a 1,75 % en peso y en particular de 1 a 1,6 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-A, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido.

50 El segundo polímero del polímero P de acuerdo con la invención está formado preferentemente de monómeros M-A que comprenden 90 a 100 % en peso, más preferentemente 91 a 100 % en peso y en particular 92,5 a 100 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar.

- De acuerdo con una realización de la invención, los monómeros M-B que forman el segundo polímero del polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, comprenden de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 2 a 8 % en peso y en particular de 3 a 6,5 % en peso, en base en cada caso a la cantidad total de monómeros M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, los monómeros M-B que forman el segundo polímero del polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, no comprenden un monómero M4 ni comprenden menos de 0,01 % en peso, en base al peso de los monómeros M-B, teniendo los monómeros M4 al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.
- El primer polímero del polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, preferentemente tiene un peso molecular promedio numérico M_n en el intervalo de 1.000 a 500.000 g/mol, más preferentemente de 2.000 a 100.000 g/mol y en particular de 5.000 a 50.000 g/mol. La masa molar se puede determinar por cromatografía de permeación en gel con un patrón, tal como el polimetacrilato de metilo.
- El segundo polímero del polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, preferentemente tiene un peso molecular promedio numérico M_n de al menos 500.000 g/mol, preferentemente de al menos 1.000.000 g/mol y en particular de al menos 1.500.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 500.000 a 10.000.000 g/mol, más preferentemente de 1.000.000 g/mol a 5.000.000 g/mol y en particular de 1.500.000 a 2.500.000 g/mol. La masa molar se puede determinar por cromatografía de permeación en gel con un patrón, tal como polimetacrilato de metilo.
- Además, el polímero P, tal como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, tiene un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH, más preferentemente no más de 7,5 mg de KOH, en particular no más de 5 mg de KOH. "Índice de acidez" en el presente documento significa los miligramos (mg) de hidróxido de potasio (KOH) requeridos para neutralizar 1 gramo de polímero P.
- Las partículas de polímero que están presentes en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D generalmente tienen un diámetro medio de partícula en la forma de intervalo de 5 a 1000 nm, frecuentemente en la forma de intervalo de 10 a 500 nm, preferentemente en la forma de intervalo de 15 a 250 nm, más preferentemente en la forma de intervalo de 20 a 150 nm y particularmente en la forma de intervalo de 25 a 100 nm. Las partículas de polímero pueden tener o bien una distribución de tamaño de partículas monomodal, es decir una distribución gaussiana con un único máximo o pueden tener una distribución polimodal con al menos dos máximos pronunciados, que se diferencian en general por al menos 50 nm. El diámetro medio de las partículas se entiende que es el valor medio del análisis acumulado (media de ajustes) como se determina por dispersión de luz casi elástica (QELS) en dispersiones diluidas de polímero (0,001 % a 1 % en peso, 22 °C).
- El polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, contiene en forma copolimerizada al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua desionizada de, como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar. Preferentemente, la solubilidad en agua de los monómeros M1 no supera los 40 g/l, en particular, no supera 30 g/l y por lo general se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 40 g/l y en particular en la forma de intervalo de 0,1 a 50 g/l (25 °C, 1 bar).
- Los monómeros M1 son monoetilénicamente insaturados, es decir, tienen precisamente un doble enlace C=C etilénicamente insaturado. Los monómeros M1 se seleccionan preferentemente de ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , ésteres de alcoholes vinílicos o alcoholes alifáticos con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , hidrocarburos aromáticos de vinilo, amidas y diamidas de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C_1-C_{30} o di-alquilaminas C_1-C_{30} , especialmente con alquilaminas C_1-C_{10} o di-alquilaminas C_1-C_{10} y mezclas de los mismos.
- La expresión "ácido monocarboxílico C_3-C_8 " monoetilénicamente insaturado" se refiere a un ácido carboxílico monovalente que tiene de 3 a 8 átomos de carbono que tiene un doble enlace C=C etilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinil acético o ácido crotonico, por ejemplo.
- La expresión "ácido dicarboxílico C_4-C_8 " monoetilénicamente insaturado" se refiere a un ácido carboxílico divalente que tiene de 4 a 8 átomos de C que tiene un doble enlace C=C etilénicamente insaturado, tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido citracónico, por ejemplo.
- Otros monómeros adecuados son M1, por ejemplo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno y mezclas de los mismos.
- Ésteres y diésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 y dicarboxílicos C_4-C_8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} adecuados son, en particular, los ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados, especialmente los ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico, con alcoholes C_1-C_{30} , en particular con alcoholes C_1-C_{10} , tales como (met)acrilato de metilo,

- 5 etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, etacrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametil-butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-nonilo (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-undecilo, (met)acrilato de tridecilo
- 10 (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquidilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de lignocerilo (met)acrilato de cerotilo, (met)acrilato de melisilo, (met)acrilato de palmoleilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de laurilo, pero también los diésteres de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular los diésteres de ácido maleico con alcanoles C₁-C₃₀, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, di(n-propil)maleato, maleato de diisopropilo, di(n-butil)maleato, di(n-hexil)maleato, di(1,1,3,3-tetrametil-butil)maleato, di(n-nonil)maleato, maleato de ditridecilo, maleato de dimiristilo, maleato de dipentadecilo, maleato de dipalmitilo, maleato de diaraquidilo y mezclas de los mismos. El término "(met)acrilato" comprende aquí tanto, el correspondiente éster de ácido acrílico como el correspondiente éster de ácido metacrílico.
- 15 Ésteres de alcohol vinílico y alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀ adecuados son, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático, formiato de alilo, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo, laurato de alilo, y mezclas de los mismos.
- 20 Hidrocarburos aromáticos de vinilo adecuados son estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-n-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, especialmente estireno.
- 25 Amidas y diamidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀, en particular con alquilaminas C₁-C₁₀ o di-alquilaminas C₁-C₁₀ adecuadas son, en particular, las amidas de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀, en particular con alquilaminas C₁-C₁₀ o di-alquilaminas C₁-C₁₀, tales como, por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(terc-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametil-butil)(met)acrilamida, N-etil-hexil(met)acrilamida, N-(n-nonil)(met)acrilamida, N-(n-decil)(met)acrilamida, N-(n-undecil)(met)acrilamida, N-tridecil(met)acrilamida, N-miristil(met)acrilamida, N-pentadecil(met)acrilamida, N-palmitil(met)acrilamida, N-heptadecil(met)acrilamida, N-nonadecil(met)acrilamida, N-araquidil(met)acrilamida, N-behenil(met)acrilamida, N-lignoceril(met)acrilamida, N-cerotil-(met)acrilamida, N-melisil(met)acrilamida, N-palmoleil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, pero también las diamidas e imidas de ácido maleico con alquilaminas C₁-C₃₀ o di-alquilaminas C₁-C₃₀, en particular con alquilaminas C₁-C₁₀ o di-alquilaminas C₁-C₁₀, tales como, por ejemplo, N,N'-dimetilmaleamida, N,N'-dietilmaleamida, N,N'-dipropilmaleamida, N,N'-di-(terc-butil)maleamida, N,N'-di-(n-octil)-maleamida, N,N'-di-(n-nonil) maleamida, N,N'-ditridecilmaleamida, N,N'-dimiristilmaleamida, N,N,N',N'-tetrametilmaleamida, N,N,N',N'-tetraetilmaleamida y mezclas de los mismos. El término "(met)acrilamida" comprende aquí tanto, la correspondiente amida de ácido acrílico como la correspondiente amida de ácido metacrílico.
- 35 Haluros de vinilo y haluros de vinilideno adecuados son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.
- 40 El al menos un monómero M1 se selecciona preferentemente de ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular los ésteres de ácido acrílico (acrilatos) y los ésteres de ácido metacrílico (metacrilatos), con alcanoles C₁-C₁₀ e hidrocarburos aromáticos de vinilo, más particularmente de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀ e hidrocarburos aromáticos de vinilo y especialmente de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo y estireno.
- 45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, los polímeros P comprenden en forma copolimerizada al menos dos monómeros M1 que se seleccionan de ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, más particularmente de ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcanoles C₁-C₃₀, en particular con alcanoles C₁-C₁₀ e hidrocarburos aromáticos de vinilo. De acuerdo con una realización particularmente preferida, los polímeros P comprenden en forma copolimerizada al menos un monómero M1.1 y al menos un monómero M1.2, seleccionándose el al menos un monómero M1.1 de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y preferentemente de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-propilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y seleccionándose el al menos un monómero M1.2 de metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y compuestos aromáticos de vinilo, y preferentemente de metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo y estireno.
- 55 De acuerdo con la invención, la fracción de los monómeros M1, en base a la cantidad total de los monómeros M-A + M-B, está en el intervalo de 85 % a 99,45 % en peso, preferentemente en el intervalo de 87,5 % a 97 % en peso y en particular en el intervalo de 90 % a 95,5 % en peso. Además, la fracción de los monómeros M1, en base a la
- 60

cantidad total de monómeros M-A, es de 80 a 99,4 % en peso, preferentemente de 81 a 95 % en peso, y, en particular de 82,5 a 93 % en peso, mientras que la fracción de los monómeros M1, en base a la cantidad total de los monómeros M-B, es de 90 a 100 % en peso, preferentemente de 91,5 a 100 % en peso y en particular de 92,5 a 98 % en peso.

- 5 Además, para una serie de aplicaciones se prefieren aquellos polímeros P que comprenden en un forma copolimerizada los monómeros M1.1 y M1.2 en una relación en peso entre monómeros M1.1 y monómeros M1.2 en el intervalo de 7,5:1 a 1:15, preferentemente en el intervalo de 3:1 a 1:10 y especialmente en el intervalo de 2:1 a 1:5,5. En este contexto en particular los polímeros P especialmente preferidos son aquellas que comprenden de 5 % a 80 % en peso y preferentemente de 10 % a 60 % en peso de monómeros M1.1 copolimerizados y también de 20 % a 95 % en peso y preferentemente de 40 % a 90 % en peso de monómeros M1.2 copolimerizados.

15 El polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, contiene en forma copolimerizada al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua desionizada de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar. Preferentemente, la solubilidad en agua de los monómeros M2 es al menos 150 g/l, más preferentemente al menos 250 g/l y en particular al menos 500 g/l (25 °C, 1 bar).

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el al menos un monómero M2 es miscible con agua en cualquier proporción a 25 °C y 1 bar.

20 Los monómeros M2 se seleccionan preferentemente de ésteres de hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, ésteres de hidroxi-alquil C₃-C₁₀ cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas de amino-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con éteres de poli-óxido de alquileo C₂-C₄ y monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo urea, y mezclas de los mismos.

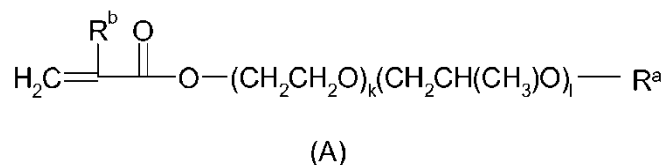
25 Ésteres de hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que son adecuados como M2 son, por ejemplo, los ésteres de hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácido acrílico y de ácido metacrílico, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y mezclas de los mismos.

Amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que son adecuados como M2 son, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida y mezclas de los mismos.

35 Ésteres de hidroxi-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que son adecuados como M2 son, por ejemplo, N-(2-oxopropil) acriléster, N-(2-oxopropil) metacriléster, N-(1-metil-2-oxopropil) acriléster, N-(3-oxo-butil) acriléster, N-(3-oxo-butil) metacriléster, N-(1,1-dimetil-3-oxo-butil) acriléster, N-(1,1-dimetil-3-oxo-butil) metacriléster, N-(4-oxohexil) acriléster y mezclas de los mismos.

40 Amidas de amino-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados que son adecuados como M2 son, por ejemplo, N-(2-oxopropil) acrilamida, N-(2-oxopropil) metacrilamida, N-(1-metil-2-oxopropil) acrilamida, N-(3-oxobutil) acrilamida, N-(3-oxo-butil) metacrilamida, N-(1,1-dimetil-3-oxo-butil)acrilamida (también llamado diacetona acrilamida), N-(1,1-dimetil-3-oxo-butil) metacrilamida, N-(4-oxohexil)acrilamida y mezclas de los mismos.

45 Monómeros adecuados M2 del grupo de los monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con poli-óxido de alquileo C₂-C₄ éteres son, por ejemplo, los monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, más particularmente de ácido acrílico y de ácido metacrílico, con éteres de poli-óxido de alquileo C₂-C₄ de fórmula general (A)



en la cual

la secuencia de las unidades de óxido de alquileo es arbitraria,

50 k e i independientemente uno de otro son un número entero en el intervalo de 0 a 100, en particular en el intervalo de 0 a 50, siendo la suma de k y de l al menos 3, más particularmente 4, por ejemplo, 3 a 200, y más particularmente 4 a 100,

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

R^b es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, más particularmente hidrógeno o metilo.

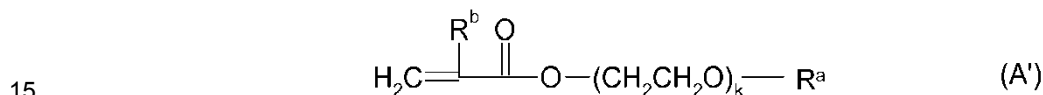
Preferentemente k es un número entero de 3 a 50, más particularmente de 4 a 30. Preferentemente l es un número entero de 0 a 30, más particularmente de 0 a 20. Más preferentemente l es 0. Preferentemente, la suma de k y l está situado en el intervalo de 3 a 50 y más particularmente en el intervalo de 4 a 40.

5 R^a en la fórmula (A) es preferentemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo. R^a es más preferentemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

R^b es preferentemente hidrógeno o metilo.

10 Monómeros adecuados M2 que tienen al menos un grupo urea son, por ejemplo, N-vinilurea, N-(2-acriloiloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacrililoiloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilato, UMA) .

El al menos un monómero M2 se selecciona preferentemente de ésteres de hidroxialquil-C₂-C₄ de ácido acrílico o ácido metacrílico, ésteres de hidroxialquil-C₃-C₁₀-cetonas con ácido acrílico o ácido metacrílico, amidas de hidroxialquil-C₃-C₁₀-cetonas con ácido acrílico o ácido metacrílico, 2-ureidometacrilato y ésteres de poli-alquilen-C₂-C₄ de fórmula general (A')



en la que k es un número entero de 4 a 40, R^a es hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y R^b es hidrógeno o metilo. Más preferentemente, el al menos un monómero M2 se selecciona de ésteres de hidroxialquil-C₂-C₄ de ácido acrílico o ácido metacrílico y amidas de hidroxialquil-C₃-C₁₀-cetonas con ácido acrílico o ácido metacrílico y en particular a partir de N-(1,1-dimetil-3-oxobutil) acrilamida, N-(1,1-dimetil-3-oxobutil) metacrilamida, acrilato de 2-hidroxi-etilo y metacrilato de 2-hidroxi-etilo.

20

De acuerdo con una realización de la presente invención, los polímeros P comprenden en forma copolimerizada sólo un monómero M2, que se selecciona de los monómeros M2 mencionados en este documento, en particular los mencionados como preferidos.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los polímeros P comprenden en forma copolimerizada al menos dos monómeros M2 y especialmente comprenden sólo dos monómeros M2, que se seleccionan de los monómeros M2 mencionados en este documento, en particular los mencionados como preferidos.

30 De acuerdo con la invención, la fracción de los monómeros M2, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, está en el intervalo de 5 % a 10 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1 % a 7,5 % en peso y en particular en el intervalo de 1,5 % a 6,5 % en peso. Además, la fracción de los monómeros M2, en base a la cantidad total de monómeros M-A, es de 0,5 % a 20 % en peso, preferentemente de 2,5 a 18 % en peso y en particular de 5 al 16 % en peso.

35 De acuerdo con otra realización preferida de la invención generalmente al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 98 % en peso y en particular al menos 99 % en peso de la cantidad total de monómeros M2 incluido en un polímero P en forma copolimerizada, son parte de los monómeros M-A que forman el primer polímero del polímero P.

40 El polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, contiene en forma copolimerizada uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido. Los grupos ácidos de los monómeros M3 se seleccionan generalmente del grupo que consiste en un grupo ácido carboxílico (-COOH), un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), un grupo ácido fosfónico (-PO₃H₂), el grupo monoéster correspondiente, un grupo monoéster fosfórico (-OP(=O)(OH)₂) y un grupo diéster fosfórico ((-O)₂P(=O)(OH)).

45 Monómeros M3 que tienen un grupo ácido carboxílico adecuados son, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como en particular ácido acrílico y ácido metacrílico y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como, en particular, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, y mezclas de los mismos.

50 Monómeros M3 que tienen un grupo ácido sulfónico adecuado son, por ejemplo, ácidos sulfónicos insaturados, tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloiloxipropilsulfónico, ácido, 2-hidroxi- 3-metacrililoiloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónico y sus derivados, por ejemplo, ácido estireno4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y mezclas de los mismos.

Monómeros M3 que tienen un grupo de ácido fosfónico adecuado son, por ejemplo, ácidos fosfónicos insaturados,

tales como ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico y sus mezclas.

5 Monómeros M3 que tienen un grupo monoéster o diéster de ácido fosfórico adecuados son, por ejemplo, los monoésteres y diésteres de ácido fosfórico con acrilatos o metacrilatos de hidroxí-C₂-C₄-alquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de estos monoésteres y/o diésteres.

10 Los monómeros M3 se seleccionan preferentemente de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como en particular ácido acrílico y ácido metacrílico y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como, en particular, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico y mezclas de los mismos. Más preferentemente, los monómeros M3 se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico y, en particular, son el ácido acrílico.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los polímeros P comprenden en forma copolimerizada sólo un monómero M3 que se selecciona de los monómeros M3 mencionados en este documento, en particular los mencionados como preferidos, y que de acuerdo con una realización particularmente preferida es el ácido acrílico.

15 De acuerdo con la invención, la fracción de los monómeros M3, en base a la cantidad total de los monómeros M-A + M-B, está en el intervalo de 0,05 a 0,5 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,15 % a 0,5 % en peso y en particular en el intervalo de 0,3 % a 0,5 % en peso. Además, la fracción de los monómeros M3, en base a la cantidad total de los monómeros M-A, es de 0,1 a 2 % en peso, preferentemente de 0,5 a 1,75 % en peso, y en particular de 1 a 1,6 % en peso.

20 De acuerdo con una realización preferida de la invención generalmente al menos 95 % en peso, preferentemente al menos 98 % en peso y en particular al menos 99 % en peso de la cantidad total de monómeros M3 incluido en un polímero P en forma copolimerizada, son parte de los monómeros MA que forman el primer polímero del polímero P.

25 El polímero P, como se incluye en la composición de aglutinante de la invención o en la dispersión de la invención D, contiene en forma copolimerizada uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención los monómeros M4 sólo tienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados.

30 Los monómeros M4 se seleccionan preferentemente de hidroxidiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxilados alifáticos o cicloalifáticos monoetilénicamente insaturados y compuestos aromáticos de divinilo y mezclas de los mismos.

35 Hidroxidiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados que son adecuados como M4 son, por ejemplo, los diacrilatos y dimetacrilatos de dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, tales como los diacrilatos y los dimetacrilatos de etilenglicol (1,2-etanodiol), propilenglicol (1,2-propanodiol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol) o 1,2-ciclohexanodiol y mezclas de los mismos .

Monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxilados alifáticos o cicloalifáticos insaturados, tales como los acrilatos y los metacrilatos de alcohol vinílico (etenol), alcohol alílico (2 propen-1-ol) o 2-ciclohexen-1-ol, y mezclas de los mismos.

40 Monómeros M4 adecuados del grupo de los compuestos aromáticos de divinilo son, por ejemplo, 1,3-divinil benceno 1,4-divinil benceno, y mezclas de los mismos.

45 Los monómeros M4 se seleccionan preferentemente a partir de los diacrilatos y dimetacrilatos de dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, más preferentemente, los diacrilatos y dimetacrilatos de dioles alifáticos saturados y en particular de los diacrilatos de dioles alifáticos saturados, tales como los diacrilatos de glicol de etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol y 1,4-butanodiol.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los polímeros P comprenden en forma polimerizada sólo un monómero M4 que se selecciona de los monómeros M4 mencionados en este documento, en particular los mencionados como preferidos, y que de acuerdo con una realización particularmente preferida es diacrilato de 1,4-butanodiol.

50 De acuerdo con la invención, la fracción de los monómeros M4, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, está en el intervalo de 0 a 5 % en peso y en particular en el intervalo de 0 % a 4,5 % en peso. Además, la fracción de los monómeros M4, en base a la cantidad total de monómeros M-B, es de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 8 % en peso, y en particular de 0 a 6,5 % en peso.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención generalmente al menos 95 % en peso, preferentemente al

menos 98 % en peso y en particular al menos 99 % en peso de la cantidad total de monómeros M4 incluidos en un polímero P en forma copolimerizada, son parte de los monómeros M-B que forman el primer polímero del polímero P.

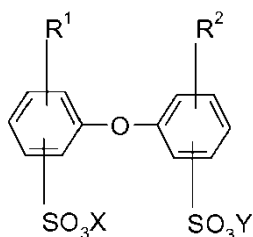
5 Además del polímero P, las composiciones acuosas de aglutinante y las dispersiones acuosas de polímero multietapa, respectivamente, comprenden generalmente además al menos una sustancia tensioactiva con el fin de estabilizar las partículas de polímero del polímero P. Sin embargo, como se explicará en más detalle a continuación, para la preparación de las dispersiones de polímero multietapa de la invención por polimerización en emulsión sólo se requieren cantidades relativamente pequeñas de estas sustancias para la estabilización. Las sustancias
10 tensioactivas incluyen emulsionantes iónicos y no iónicos y también coloides protectores iónicos y no iónicos o estabilizadores. Al contrario que los coloides protectores, los emulsionantes son sustancias tensioactivas cuyo peso molecular (promedio numérico) se encuentra generalmente por debajo de 2.000 g/mol y especialmente por debajo de 1.500 g/mol. Los coloides protectores, a su vez son polímeros generalmente solubles en agua que tienen un peso molecular promedio numérico de más de 2.000 g/mol, por ejemplo, en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol, y más particularmente en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol. Por supuesto, es posible usar coloides protectores y
15 emulsionantes en una mezcla.

La cantidad de sustancia tensioactiva está generalmente en el intervalo de 0,001 % a 2 % en peso, preferentemente 0,005 % a 1 % en peso, más preferentemente de 0,01 % a 0,5 % en peso y, en particular de 0,015 % a 0,2 % en peso, en base al 100 % en peso de polímero o al 100 % en peso de los monómeros M-A y M-B que constituyen el polímero P.

20 Las composiciones acuosas de aglutinante y las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención comprenden preferentemente y exclusivamente emulsionantes como sustancia tensioactiva adicional. En particular, se ha encontrado adecuado que la dispersión de polímero comprenda exclusivamente al menos un emulsionante aniónico como sustancias tensioactivas adicionales. Los emulsionantes son en general no polimerizables, es decir, no contienen grupos etilénicamente insaturados que sean polimerizables en una polimerización por radicales libres.
25 Parte o la totalidad de los emulsionantes, sin embargo, pueden ser polimerizables. Los emulsionantes polimerizables de este tipo comprenden grupos etilénicamente insaturados y son emulsionantes no iónicos o aniónicos. Emulsionantes no iónicos polimerizables se seleccionan preferentemente de alcoxilatos C₂-C₃ de alquenoles, más particularmente de prop-2-en-1-ol y monoésteres de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con poli-éteres de alquileo C₂-C₃, siendo el grado de alcoxilación generalmente de 3 a 100 en cada caso. Emulsionantes aniónicos polimerizables se seleccionan preferentemente de los correspondientes monoésteres sulfúrico y fosfórico de los emulsionantes polimerizables no iónicos anteriormente mencionados.

Los emulsionantes aniónicos no polimerizables generalmente incluyen ácidos carboxílicos alifáticos que tienen en general al menos 10 átomos de C, y también sus sales, en particular sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, alifáticos, aralifáticos y ácidos sulfónicos aromáticos que tienen generalmente al menos 6 átomos de C, y
35 también sus sales, más particularmente sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, monoésteres sulfúricos con alcanoles etoxilados y alquilfenoles, y también sus sales, más particularmente sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, y también fosfatos de alquilo, aralquilo y arilo, incluyendo monoésteres fosfóricos de alcanoles y alquilfenoles.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son los siguientes: sales de metal alcalino y sales de amonio de ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y sales de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₈), sales de metales alcalinos y sales de amonio de monoésteres sulfúricos con alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C₈ a C₁₈), sales de metal alcalino y sales de amonio de monoésteres sulfúricos con alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₆), sales de metales alcalinos y sales de amonio de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₈ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₄ a C₁₈). Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son también los compuestos especificados a continuación de fórmula general



en la que R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. Preferentemente R₁ y R₂ son hidrógeno o radicales alquilo lineales o
50 ramificados que tienen de 6 a 18 átomos de C y más particularmente que tienen 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo R¹ y R² simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente iones de sodio, potasio o amonio, siendo el sodio particularmente preferido. Los compuestos particularmente ventajosos son aquellos en los que X e Y son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado que tiene 12 átomos de C y R² es hidrógeno o tiene una de las definiciones que no

son hidrógeno indicadas para R¹. Con frecuencia, se usan mezclas técnicas que contienen una fracción de 50 % a 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo, Dowfax[®]2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company).

5 Emulsionantes no iónicos adecuados son generalmente alcoholes etoxilados que tienen de 8 a 36 átomos de C en el radical alquilo, mono-, di-, y tri-alkilfenoles etoxilados que tienen generalmente de 4 a 12 átomos de C en los radicales de alquilo, los alcoholes y alkilfenoles etoxilados que tienen generalmente un grado de etoxilación en el intervalo de 3 a 50.

10 Otros emulsionantes adecuados se encuentran, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe [compuestos macromoleculares], Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 192 a 208.

15 En las composiciones acuosas de aglutinante y las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención, el polímero P está presente como una fase heterogénea en la forma de partículas finamente divididas que se dispersan o suspenden en una fase acuosa homogénea. La fase acuosa homogénea, además de agua y también adyuvantes que se utilizan normalmente para la preparación, tales como sustancias tensioactivas, ácidos, bases y productos de descomposición de la reacción de polimerización, puede comprender también pequeñas cantidades de disolventes orgánicos miscibles con agua. La fracción de los componentes mencionados en último lugar por lo general no será superior a 1 % en peso, en base al peso total de la dispersión.

20 La dispersión acuosa de polímero multietapa del polímero P se obtiene generalmente en un procedimiento multietapa que comprende dos pasos de polimerización separados. En la primera etapa, en este documento también llamada etapa A, el primer polímero contenido en el polímero P se prepara como el producto directo de una polimerización en emulsión acuosa por radicales de los monómeros M-A y en la segunda etapa, en este documento también llamada etapa B, el segundo polímero contenido en el polímero P se prepara como el producto directo de una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de los monómeros M-B. Como alternativa, el primer polímero se puede preparar también en una polimerización en solución o de alguna otra manera y luego se puede transformar en una denominada dispersión secundaria, es decir, el primer polímero se suspende o dispersa en un medio acuoso, opcionalmente con la eliminación del disolvente orgánico de la polimerización de la solución. Preferentemente, el primer polímero y el segundo polímero son ambos preparados a través de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres en la etapa A y la etapa B, respectivamente. Las polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres de ambas etapas pueden llevarse a cabo como lo que se denomina una polimerización en miniemulsión; es decir, los monómeros para la polimerización se utilizan en la forma de una miniemulsión acuosa en la que las gotitas de monómero tienen diámetros muy pequeños (promedio en volumen del diámetro de la gota de la emulsión de monómeros <1 μm, más particularmente <0,6 μm).

35 En una realización preferida de la invención las dispersiones acuosas de polímero multietapa se obtienen por polimerización en emulsión acuosa por radicales de los monómeros M-B en presencia del primer polímero, es decir, la etapa B se lleva a cabo en la dispersión del primer polímero que se obtiene en la etapa A por polimerización de los monómeros M-A usando ya sea una polimerización en emulsión acuosa por radicales o por un tipo diferente de polimerización, por ejemplo, polimerización en solución, y posteriormente la dispersión del polímero en un medio acuoso.

40 En consecuencia, en una realización particularmente preferida, las dispersiones acuosas de polímero multietapa de la invención se obtienen por polimerización en emulsión acuosa secuencial por radicales, en este documento también llamado procedimiento I, que comprende

- 45 (1) como etapa A, una polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-A para obtener una dispersión acuosa del primer polímero y
(2) como etapa B, una polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-B en la dispersión acuosa del primer polímero.

50 Las polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres con el fin de preparar el primer y segundo polímeros se llevan a cabo generalmente en presencia de sustancias tensioactivas, tal como se describe anteriormente. En los procedimientos de acuerdo con la invención, se prefiere utilizar exclusivamente emulsionantes. Más particularmente, se ha encontrado adecuado utilizar exclusivamente al menos un emulsionante aniónico como sustancia tensioactiva adicional.

55 Generalmente, las sustancias tensioactivas se usan en cantidades de 0,001 % a 2 % en peso, preferentemente de 0,005 % a 0,5 % en peso y, en particular de 0,015 % a 0,1 % en peso, en base al peso de los monómeros M-A + M-B a polimerizar. En la etapa A del procedimiento multietapa, si se realiza como una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, las sustancias tensioactivas se utilizan generalmente en cantidades de 0,01 % a 1 % en peso, más particularmente en cantidades de 0,05 % a 0,25 % en peso, en base al peso de los monómeros M-A a polimerizar, mientras que en la etapa B, en particular si se trata de una parte del procedimiento I, se usan generalmente más sustancias tensioactivas en cantidades de 0,001 % a 0,5 % en peso, más en particular en cantidades de 0,005 % a 0,07 % en peso, en base al peso de los monómeros M-B a polimerizar.

El procedimiento multietapa de la invención que requiere que la polimerización en emulsión de los monómeros M-B sea llevada a cabo en la dispersión acuosa del primer polímero, permite el uso de cantidades comparativamente pequeñas de sustancias tensioactivas adicionales. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que durante la polimerización los monómeros M-B que constituyen el segundo polímero, el primer polímero actúa como un coloide protector que estabiliza las gotitas de monómero. Los bajos niveles de sustancias tensioactivas adicionales necesarios para el procedimiento de polimerización multietapa de la invención es, por lo tanto, probablemente debido principalmente a este efecto estabilizador del primer polímero. Este efecto también explica el hecho de que el primer polímero esté predominantemente situado en la cubierta y el segundo polímero predominantemente situado en el núcleo de las partículas de polímero de la dispersión de polímero multietapa finalmente obtenida. Por esta razón, en este documento el primer polímero también se denomina polímero de la cubierta y el segundo polímero también se denomina polímero del núcleo.

Los monómeros M-B que constituyen el polímero de núcleo incluyen monómeros M4, como se ha descrito en detalle en este documento antes. Debido a sus al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados, los monómeros M4 efectúan la reticulación del polímero del núcleo, lo que ha demostrado que da lugar a dispersiones D y composiciones de aglutinante de la invención que tienen propiedades ventajosas.

Los iniciadores utilizados para la polimerización en emulsión por radicales libres son generalmente sustancias solubles en agua que forman radicales libres.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son compuestos de peróxido orgánicos o inorgánicos, es decir, compuestos que tienen al menos un grupo peróxido o hidroperóxido, siendo ejemplos sales de amonio y sales de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio o peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo.

También son adecuados lo que se denominan sistemas iniciadores de reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox están compuestos de al menos uno, habitualmente un agente reductor inorgánico y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los compuestos de peróxido mencionados anteriormente. Los componentes reductores comprenden, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, tales como sulfito de sodio, hidrógenosulfito de sodio, sales de metales alcalinos del ácido disulfuroso tal como el disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito con aldehídos y cetonas alifáticos, tales como bisulfito de acetona, o agentes reductores, tales como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o el ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox se pueden utilizar en combinación con compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico es capaz de existir en una pluralidad de estados de valencia. Ejemplos de sistemas iniciadores redox típicos son el ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio e hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetanosulfinato de Na. Los componentes individuales, el componente reductor, por ejemplo, también pueden ser mezclas, siendo un ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico con disulfito de sodio.

Los iniciadores indicados se utilizan principalmente en la forma de soluciones acuosas, estando la concentración inferior determinada por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración es de 0,1 % a 30 %, preferentemente de 0,5 % a 20 %, más preferentemente de 2 % a 15 %, en peso, en base a la solución.

La cantidad de iniciador es generalmente de 0,1 % a 15 % en peso, preferentemente de 1 % a 8 % en peso, en base a los monómeros a polimerizar. También es posible utilizar dos o más iniciadores diferentes para la polimerización en emulsión.

En la polimerización es posible utilizar reguladores, en cantidades de 0 % a 1 % en peso, por ejemplo, en base a los monómeros a polimerizar. De este modo se reduce la masa molar del polímero. La idoneidad es poseída, por ejemplo, por compuestos que tienen un grupo tiol tales como mercaptano de terc-butilo, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, tioglicolato de etilo, mercaptopropiltrimetoxisilano y terc-dodecil mercaptano. Opcionalmente, es ventajoso añadir el regulador en el transcurso de la polimerización durante un período relativamente largo, en paralelo, por ejemplo, con la adición de los monómeros. La adición puede hacerse a una velocidad de alimentación continua o con una velocidad de alimentación creciente o decreciente.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la polimerización del polímero de la cubierta en la etapa A se lleva a cabo en presencia de un regulador, que se utiliza preferentemente en una cantidad de 0,1 % a 5 % en peso y en particular de 0,5 % a 2,5 % en peso, en base a los monómeros M-A.

Las polimerizaciones en las etapas A y B del procedimiento multietapa de la invención se realizan preferentemente como procedimientos de alimentación, es decir, al menos 90 % de los monómeros a polimerizar en cada etapa se añaden al reactor de polimerización durante el transcurso de la polimerización en las condiciones de la polimerización. Las adiciones pueden realizarse de forma continua o en etapas. Durante el transcurso de las polimerizaciones, las composiciones de monómero se pueden alterar una vez, varias veces o bien de forma continua (procedimiento de gradiente).

Un procedimiento preferido en el procedimiento multietapa de la invención es introducir una carga inicial que

- comprende agua y, opcionalmente, una parte de la cantidad total de las sustancias tensioactivas que se utilizarán en las polimerizaciones de las etapas A y B. La carga inicial se calienta a continuación a la temperatura de polimerización, si todavía no se ha hecho, y se añade después generalmente al menos una parte del iniciador de polimerización, por ejemplo, 10 % a 100 % y más particularmente 50 % a 100 % en peso, en base a la cantidad total del iniciador que se utilizará para las etapas A y B. Un procedimiento alternativo es añadir primero al menos una parte del iniciador de polimerización y después llevar a cabo el calentamiento a temperatura de polimerización. Posteriormente, la adición de monómeros M-A al reactor de polimerización tiene lugar en condiciones de polimerización. La adición se lleva a cabo generalmente durante un período relativamente largo de por lo general al menos 15 minutos, 15 minutos a 5 horas, por ejemplo, más particularmente durante un período de 30 min a 3 h. La adición se puede realizar con una velocidad de adición constante, creciente o decreciente. En una primera realización preferida, la adición se hace al principio de la polimerización con velocidad de alimentación creciente. En otra realización igualmente preferida del procedimiento de la invención, la adición se hace a una velocidad constante de adición. Los monómeros M-A se puede añadir tal cual. Preferentemente, los monómeros M-A se añaden en la forma de una emulsión acuosa de monómeros que comprende, generalmente, al menos parte, preferentemente al menos 20 % en peso de la cantidad total de sustancias tensioactivas que se utilizarán en las polimerizaciones de los pasos A y B. Esta emulsión de monómeros tiene generalmente un contenido de monómero en el intervalo de 60 % a 90 % en peso y más particularmente en el intervalo de 65 % a 85 % en peso. Es posible, en principio, añadir los monómeros M-A o la emulsión de monómeros M-A al reactor de polimerización por medio de dos o más alimentaciones, en cuyo caso puede diferir la composición de monómeros de las alimentaciones individuales. En general, sin embargo, es suficiente añadir los monómeros M-A como una mezcla a través de una alimentación al reactor de polimerización. Cuando los monómeros M-A se añaden en la forma de una emulsión acuosa al reactor de polimerización, puede ser ventajoso emulsionar los monómeros MA justamente antes de que se añadan y a la velocidad a la que se añaden en el reactor de polimerización, mediante un procedimiento continuo, por ejemplo. También se puede preparar primero la emulsión de los monómeros e introducir después a la velocidad deseada de adición al reactor de polimerización. Después de completada la adición de los monómeros M-A, la mezcla de polimerización generalmente se deja reposar durante aproximadamente 5 minutos a 2 horas a la temperatura de polimerización, después de lo cual normalmente termina la polimerización de la etapa A. A continuación, seguido de una adición opcional de agua, se efectúa la polimerización de acuerdo con la etapa B mediante la adición de monómeros M-B básicamente de la misma manera como se ha descrito anteriormente para los monómeros M-A.
- En paralelo a la adición de monómeros M-A y/o la adición de monómeros M-B, se puede añadir una porción o la totalidad de la cantidad total del iniciador de polimerización. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la totalidad o una parte importante del iniciador, por ejemplo, al menos 80 % y en particular 85 % a 95 % de la cantidad total del iniciador, se carga al reactor antes de la adición de los monómeros M-A. De acuerdo con una realización preferida particular, la totalidad del iniciador se carga antes de la adición de los monómeros M-A.
- Generalmente, después de la finalización tanto de la polimerización de los monómeros M-A en la etapa A como de la polimerización de los monómeros M-B en la etapa B, se añade una base a la mezcla de polimerización respectiva con el fin de establecer un valor de pH en una gama básica de generalmente 7,5 a 10,5 y preferentemente 8,5 a 10. Además, la base ya puede ser alimentada en paralelo a una o ambas de las alimentaciones incluyendo monómeros M-A o M-B. Las bases preferidas en este contexto, se seleccionan a partir de amoniaco acuoso (es decir, hidróxido de amonio) y aminas orgánicas, tales como trietanolamina, dietanolamina o polietilenaminas, tales como Jeffamines®. Preferentemente, además de sus adiciones siguiendo las polimerizaciones completas de las etapas A y B, la base se alimenta también en paralelo a la alimentación de los monómeros M-B.
- Después de que se ha cargado la cantidad completa de la base mencionada anteriormente en el reactor de polimerización después de la polimerización de los monómeros M-B, puede añadirse a la dispersión de polímero un compuesto de reticulación desprovisto de cualquier doble enlace etilénicamente insaturado. El compuesto de reticulación, si se usa, se aplica generalmente en cantidades de hasta 4 partes por cien partes en peso de monómero (pphm), preferentemente hasta 2 pphm, por ejemplo 0,1 a 4 pphm, en particular de 0,5 a 3 pphm y específicamente 1 a 2 pphm. Un compuesto típico de reticulación tiene grupos funcionales que emparejan con grupos funcionales complementarios incluidos en el polímero, por ejemplo, polímeros que llevan grupos cetos se pueden reticular con compuestos que tienen dos o más restos de hidrazida. Así, en caso de que el polímero P incluya grupos cetos, el compuesto de reticulación se selecciona preferentemente de polihidrazidas y más preferentemente se selecciona de dihidrazidas como se describe por ejemplo en los documentos US-4.931.494, US-2006/247367 o US- 2004/143058. En este contexto dihidrazidas particularmente preferidas son dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como dihidrazida de ácido adípico.
- La temperatura de polimerización y la presión de polimerización son de menor importancia. La polimerización en emulsión se lleva a cabo generalmente a temperaturas en el intervalo de 30 a 130, preferentemente en el intervalo de 50 a 100 °C. La presión de polimerización se sitúa habitualmente en la región de la presión atmosférica, es decir, a presión ambiente, pero también puede estar ligeramente por encima o por debajo, en el intervalo, por ejemplo, de 800 a 1500 mbar.
- El medio de polimerización puede estar compuesto, ya sea solo de agua o de mezclas de agua y líquidos miscibles con agua tales como metanol. Se prefiere el uso de solamente agua.

Después de que se han preparado como se ha descrito anteriormente, las dispersiones acuosas de polímero de la invención pueden ser estabilizadas aún más mediante la adición de una sustancia tensioactiva aniónica. Se prefieren para este fin los ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico o sus sales, más particularmente las sales de sodio, especialmente los ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por radical alquilo. Preferentemente, sin embargo, después de la polimerización en emulsión final en la etapa B, tal sustancia tensioactiva aniónica adicional se mezcla con la dispersión acuosa de polímero.

En general, la dispersión acuosa de polímero también se estabiliza con uno o más biocidas (conservantes) para contrarrestar la infestación por microorganismos. Estos biocidas incluyen, por ejemplo, ésteres de alquilo del ácido para-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, orto-fenilfenol, diclorofeno, hemiformal de alcohol bencílico, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y también, en particular, isotiazolonas sustituidas tales como, por ejemplo, alquilisotiazolinonas C₁-C₁₀, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona y benzoisotiazolinonas, siendo ejemplos los productos vendidos con los nombres de Proxel[®] de Avecia (o Arch) o Acticide[®] de Thor Chemie. Los conservantes se usan generalmente en cantidades de 0,01 a 10 gramos por litro de la dispersión de polímero.

El contenido de sólidos de las dispersiones acuosas de polímero es generalmente de 20 % a 70 % en peso, preferentemente de 30 % a 55 % en peso y especialmente de 35 % a 50 % en peso.

Las dispersiones acuosas de polímero multietapa descritas anteriormente de un polímero P son especialmente adecuadas como componente aglutinante en las composiciones de aglutinante de la invención.

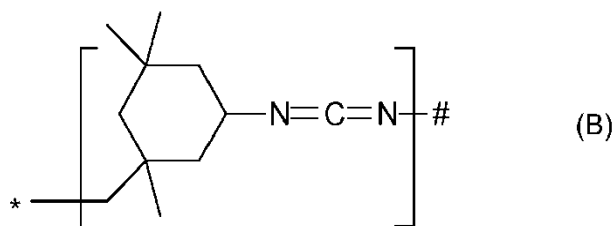
Como se describió anteriormente, las composiciones de aglutinante de la invención, además de la dispersión multietapa acuosa de un polímero P también comprenden al menos una carbodiimida que tiene al menos dos restos de carbodiimida, que están unidos a un átomo de carbono alifático. Tales carbodiimidas se llaman también en el presente documento carbodiimidas C.

Carbodiimidas C adecuadas son aquellas que se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 198 343, EP 0 965 582, US 5.008.363, US 5.258.481, EP 0 686 626, EP 0 792 908, EP 0 878 496, EP 0 952 146, WO 2007/089142, US 4.820.863, US 5.047.588, US 6.248.819, WO 2005/003204, US 2008/0103266 y EP 0 277 361. Las carbodiimidas C preferidas tienen de 2 a 20 % en peso, en particular de 5 a 15 % en peso, de restos N=C=N, en base al peso de la carbodiimida. Además, se prefiere que esas carbodiimidas C tengan un promedio de 2 a 20, más preferentemente de 2 a 10 y en particular de 2 a 6 restos de carbodiimida.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, las carbodiimidas C son solubles en agua o dispersables en agua. Las carbodiimidas C particularmente preferidas contienen, por lo tanto grupos poli-óxido de alquileo C₂-C₃, en particular grupos de poli-óxido de etileno, que tienen de 2 a 50, específicamente de 5 a 20 unidades repetitivas de óxido de etileno.

Además, se prefiere que estas carbodiimidas C sean alifáticas, es decir, que los restos de carbodiimida de las carbodiimidas C estén unidos por dirradicales alifáticos, más preferentemente por dirradicales alifáticos saturados y en particular por dirradicales seleccionados de alcandiilo C₂-C₁₅ y cicloalcandiilo C₄-C₈, los cuales pueden estar sustituidos con 1 a 5 grupos alquilo C₁-C₅.

De acuerdo con otra realización preferida, la carbodiimida C es una carbodiimida alifática, que contiene unidades repetitivas de fórmula (B)



donde * está unido a un átomo de nitrógeno de un resto de carbodiimida o un resto uretano y # está unido a un átomo de carbono. Estos compuestos se pueden obtener por la auto-condensación de diisocianato de isoforona (1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil ciclohexano) con la pérdida de dióxido de carbono en presencia de un compuesto que lleva un grupo hidroxilo. Este compuesto que lleva un grupo hidroxilo es generalmente un poli-óxido de alquileo C₂-C₃ que constituye el grupo poli-óxido de alquileo C₂-C₃ mencionado anteriormente que está unido a través del resto de uretano antes mencionado.

Las carbodiimidas C y, en particular, las de fórmula (B) se pueden preparar mediante el siguiente procedimiento: un diisocianato, tal como isoforona diisocianato y un poli-óxido de alquileo C₂-C₃ monohidroxilo (por ejemplo poli-óxido de etileno iniciado con metanol) se mezclan en un disolvente aprótico y se calienta a aproximadamente 100 a 150 °C. A continuación, se añade un catalizador, tal como 1-metil-2-fosfolen-1-óxido y la mezcla se calienta durante varias horas a aproximadamente 130 a 160 °C. Posteriormente se añade a la mezcla de reacción, un depurador, tal como etanol, con el fin de neutralizar cualquier grupo isocianato restante. El producto así obtenido se puede emplear

directamente como carbodiimida C en la composición de aglutinante de la invención.

La cantidad de carbodiimida C comprendida en las composiciones de aglutinante de la invención es generalmente de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 0,2 a 20 % en peso, y especialmente de 0,1 a 10 % en peso, con respecto al polímero P.

- 5 Para obtener el efecto ventajoso de la carbodiimida C, el valor del pH de la composición de aglutinante de la invención se fija generalmente en el intervalo de 7,5 a 10,5 y en particular en el intervalo de 8,5 a 10. Tales valores de pH básicos se establecen preferentemente mediante la adición de una amina, tal como en particular, hidróxido de amonio acuoso, a la dispersión acuosa de polímero multietapa.

- 10 La carbodiimida C se puede añadir antes, durante o después de una de las etapas de polimerización del polímero P. Alternativamente, puede también añadirse durante la preparación de la composición de aglutinante.

Para la preparación de una composición acuosa de aglutinante, la carbodiimida C se añade preferentemente a una dispersión de polímero del polímero P en forma de una dispersión o una solución, y se distribuye uniformemente en la misma.

- 15 La combinación de carbodiimidias C con polímeros P proporciona la composición de aglutinante de la invención con propiedades que son ventajosas para diferentes campos de aplicación. Por ejemplo, las composiciones de aglutinante como componentes de composiciones de revestimiento, aumentan la flexibilidad de los revestimientos resultantes, sin afectar negativamente a su resistencia al agua y a los productos químicos. Al contrario que otra composición de revestimiento que contiene carbodiimida, aquellas de acuerdo con la invención no sólo presentan un procesamiento mucho más fácil ya que sus viscosidades a valores de pH básicos son más bajas y sus vidas útiles
20 más largas, sino que también contienen menos sustancias tensioactivas. Por otra parte, en comparación con aglutinantes comunes a base de resinas epoxi o de poliuretano, las composiciones de aglutinante de la invención son superiores debido a sus niveles más bajos de disolventes no deseados y de componentes reactivos. En general, el uso de las composiciones de aglutinante de la invención en pinturas y barnices permite revestimientos de alta calidad con una adhesión generalmente buena a excelente a una variedad de superficies.

- 25 Cómo se pueden explicar los efectos ventajosos de las carbodiimidias C a nivel molecular es de importancia secundaria para la invención. Sin embargo, se piensa que las carbodiimidias C participan en interacciones covalentes con los grupos carboxilo del polímero P, de manera similar a lo que se describe, por ejemplo, por J. W. Taylor y D. R. Bassett, en E. J. Glass (Ed.), Technology for Waterborne Coatings, ACS Symposium Series 663, Am. Chem.Soc., Washington, DC, 1997, capítulo 8, páginas 137-163). Por tanto, se supone que estas interacciones se basan principalmente en las reacciones de los restos de carbodiimida C con los grupos carboxilo del polímero P que dan como resultado enlaces de urea N-acilo. Una molécula de carbodiimida C, en consecuencia, es capaz de interactuar con dos o más grupos carboxilo del polímero P y por lo tanto desarrollar una acción de reticulación. Las dispersiones del polímero multietapa de la invención se distinguen de dispersiones comparables de la técnica anterior en que sus polímeros P tienen niveles mucho más bajos de grupos carboxilo, es decir, índices de acidez
35 mucho más bajos, como se explicó anteriormente. Las composiciones de aglutinante de la invención preparadas a partir de estas dispersiones, por lo tanto, requieren cantidades sustancialmente más pequeñas de carbodiimida que los aglutinantes conocidos a base de las dispersiones de la técnica anterior con índices de acidez más altos. Se cree que dichas cantidades reducidas de carbodiimida y los índices de acidez bajos de los polímeros P también dan cuenta de las propiedades ventajosas anteriormente mencionadas de las composiciones de aglutinante de la invención, así como de las películas de polímero obtenibles a partir de las mismas. Así, por ejemplo, es posible imaginar que la alta resistencia combinada con la alta flexibilidad de las películas de polímero formadas a partir de los aglutinantes de la invención se deben a un procedimiento de formación de la película sencillo que tiene lugar principalmente después de que la película de revestimiento se ha aplicado a una superficie. Esto está en contraposición con los aglutinantes conocidos anteriormente mencionados con altas cantidades de carbodiimidias y polímeros que tienen índices de acidez altos, que tienden a la formación rápida de la película, lo que tiene como resultado revestimientos mal adheridas y quebradizos. A este respecto, las composiciones de aglutinante de la invención primero conducen a revestimientos que tienen una resistencia y dureza ventajosa, en virtud de la reticulación, y en segundo lugar a una buena adhesión, alta flexibilidad y baja susceptibilidad a la fractura, en virtud del procedimiento lento de formación de la película. La formación lenta de la película a su vez se debe a las bajas concentraciones de grupos funcionales reticulantes, es decir, los restos de carbodiimida y los grupos carboxilo. Esto se manifiesta, por ejemplo, en revestimientos que presentan una gran dureza y una buena resistencia al rayado, al tiempo que se adhieren bien a las superficies a las que han sido aplicados y que tienen una alta flexibilidad. Es de suponer que también debido a la baja concentración mencionada de los grupos funcionales de reticulación de las composiciones de aglutinante de la invención tienen vidas útiles prolongadas y bajas viscosidades a valores de pH
55 básico.

- Las propiedades de rendimiento de las películas de revestimiento a base de las composiciones de aglutinante de la invención pueden modificarse variando la cantidad de carbodiimida C. Por ejemplo, mediante la optimización de la cantidad de carbodiimida C, es posible maximizar una propiedad específica de los materiales de revestimiento, tal como la adhesión del revestimiento al sustrato, por ejemplo, o se puede hacer una ponderación de diferentes propiedades, tales como la dureza de adhesión, de acuerdo con los requisitos.
- 60

5 Las composiciones de aglutinante de la invención son adecuadas para una multiplicidad de aplicaciones en las que las dispersiones acuosas de polímero se utilizan generalmente como aglutinantes, por ejemplo, materiales de revestimiento, tales como, por ejemplo, en pinturas para aplicaciones internas y externas, en masas de estucado de papel, en sistemas de revestimiento en piel y textil, en tintas de impresión, en sistemas de revestimiento para molduras de minerales, en imprimaciones para metales de revestimiento, como aglutinantes en la producción de telas no tejidas unidas por polímero, como materiales de base para adhesivo, como aditivos para, aglutinantes hidráulicos inorgánicos, tales como $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, anhidrita o cemento y para las composiciones de fraguado hidráulico producidas a partir de estas como yeso o cemento, como aditivos para materiales de construcción de arcilla o margas, para la producción de membranas y similares.

10 Las composiciones acuosas de aglutinante de la invención se emplean preferentemente en materiales de revestimiento de superficies acuosas. En consecuencia, la presente invención proporciona además el uso de las composiciones de aglutinante descritas aquí en composiciones de revestimiento, en lo sucesivo también denominadas formulaciones de revestimiento de superficie y los materiales de revestimiento de la superficie.

15 En otra realización preferida de la presente invención, las composiciones acuosas de aglutinante de la invención pueden emplearse en materiales de revestimiento de carga acuosos. Estos materiales de revestimiento de carga se pueden emplear como una capa de revestimiento entre la imprimación y el revestimiento de superficie, entre la imprimación y la capa de base, entre la imprimación y la capa de acabado o como la propia imprimación, respectivamente. En lugar de una imprimación también se puede aplicar una electrodeposición catódica.

20 Como alternativa, la función de carga y la función de la capa de base también se pueden combinar en una sola capa funcional, como por ejemplo se describe en el documento WO 03/025076. En una realización, la capa funcional comprende

- a) 10 a 60 % en peso de al menos una composición de aglutinante de la invención (contenido de polímero de 40 a 75 % en peso),
- b) 0 a 20 % en peso de al menos un polímero aglutinante, diferente del polímero de la composición de aglutinante a),
- c) 0 a 5 % en peso de al menos un aglutinante de reticulación,
- d) 1 a 30 % en peso de al menos un pigmento y/o el componente que imparten efecto,
- e) 0 a 20 % en peso de carga,
- f) 0 a 8 % en peso de aditivos,
- g) 0-18 % en peso de co-disolventes y
- h) agua hasta 100 % en peso.

35 Además de las composiciones de aglutinante, el material de revestimiento de carga, así como las formulaciones de revestimiento de superficie pueden comprender adyuvantes adicionales, del tipo típico en materiales de carga y revestimiento de superficie a base de dispersiones acuosas de polímeros. Estos adyuvantes incluyen pigmentos, cargas, otros adyuvantes y, en su caso, polímeros formadores de película adicionales.

40 Pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, siendo ejemplos los óxidos de hierro, negro de humo, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, azul de ultramar, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en emulsión de la invención también pueden comprender pigmentos de color orgánicos, siendo ejemplos sepia, goma guta, marrón de Casse, rojo de toluidina, Para red, amarillo Hansa, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides y también pigmentos de dioxazina, quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos. También son adecuados los pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, tales como las dispersiones Rhopaque®.

45 Cargas adecuadas son, por ejemplo, aluminosilicatos, tales como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio, en forma de calcita o tiza, por ejemplo, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metales alcalinotérreos, tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En los materiales de revestimiento de carga, así como en materiales de revestimiento de superficie, se prefieren, por supuesto, materiales de carga finamente divididos. Las cargas pueden ser utilizadas como componentes individuales. En la práctica real, sin embargo, se han encontrado particularmente apropiadas las mezclas de carga, siendo ejemplos carbonato de calcio/caolín y carbonato de calcio/talco. Los materiales de revestimiento de superficies brillantes generalmente incluyen sólo pequeñas cantidades de cargas muy finamente divididas o no comprenden cargas.

55 También se pueden utilizar materiales de carga finamente divididos para aumentar el poder cubriente y/o para ahorrar en pigmentos blancos. Con el fin de ajustar el poder cubriente, el tono, y la profundidad de color, se prefiere utilizar mezclas de pigmentos de color y cargas.

Los adyuvantes típicos, además de los emulsionantes empleados en la polimerización, también incluyen agentes

humectantes o dispersantes, tales como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de ácido acrílico o copolímeros de anhídrido maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxietano-1,1-difosfonato de sodio y sales de ácido naftalinsulfónico, más particularmente sus sales de sodio.

5 En el caso de materiales de revestimiento de carga la composición de revestimiento puede comprender además al menos un inhibidor de la corrosión.

10 Otros adyuvantes adecuados son agentes de control de flujo, antiespumantes, biocidas, espesantes y adyuvantes para la formación de película. Ejemplos de espesantes adecuados son espesantes asociativos, tales como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es preferentemente menos de 1 % en peso, más preferentemente menos de 0,6 % en peso, basado en el contenido de sólidos del material de revestimiento de superficie. Adyuvantes para la formación de película adecuados son, en particular, disolventes orgánicos, que disminuyen la temperatura de formación de la película del material de revestimiento. Estos incluyen, en particular, disolventes de hidrocarburos aromáticos y alifáticos y ésteres alifáticos, especialmente dicarboxilatos de dialquilo, teniendo los agentes formadores de película generalmente puntos de ebullición (a presión atmosférica) en el intervalo de 80 a 250 °C y utilizándose en una cantidad de 0,5 % a 10 % en peso, respecto al polímero P.

15 La fracción de los pigmentos puede ser descrita mediante la concentración en volumen de pigmento (CVP). La CVP describe la relación entre el volumen de pigmentos (V_P) y las cargas (V_F) y el volumen total, consistiendo los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y cargas en una película de revestimiento seca, en porcentaje: $CVP = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (véase Enzyklopädie der technischen Chemie de Ullmann, cuarta edición, Volumen 15, p. 667). Los materiales de revestimiento de superficie se pueden dividir de acuerdo con la CVP, por ejemplo, como sigue:

pintura de interiores, con alto contenido de cargas, resistente al lavado, blanco/mate	aproximadamente ≥ 85
pintura de interiores, resistente al fregado, blanco/mate	aproximadamente 60-85
pintura semibrillante, satinada	aproximadamente 30-60
pintura semibrillante, brillo de seda	aproximadamente 25-35
pintura brillante	aproximadamente 15-25
pintura de mampostería exterior, blanca	aproximadamente 45-55
barniz transparente	0

Los materiales de revestimiento de superficie de la invención pueden tomar la forma, por ejemplo, de un sistema no pigmentado (barniz claro) o de un sistema pigmentado.

Un objeto de la invención se refiere a un material de revestimiento superficial en forma de una composición acuosa que comprende:

- 25
- al menos una composición de aglutinante de la invención,
 - al menos una carga inorgánica y/o al menos un pigmento inorgánico,
 - al menos un adyuvante típico y
 - agua.

Se da preferencia a un material de revestimiento de superficie que comprende:

- 30
- 10 a 60 % en peso de al menos una composición de aglutinante de la invención (contenido de polímero de 40 a 75 % en peso),
 - 10 a 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
 - 0,1 a 20 % en peso de adyuvantes típicos, y
 - agua hasta el 100 % en peso.

35 Una realización de la presente invención es materiales de revestimiento de superficie en la forma de una pintura en emulsión. Pinturas en emulsión comprenden generalmente 30 a 75 % en peso y preferentemente 40 a 65 % en peso de compuestos no volátiles. Por estos se entienden todos los componentes de la formulación que no son agua, pero al menos el peso total de aglutinante, material de carga, pigmento, disolventes de baja volatilidad (punto de ebullición superior a 220 °C), plastificantes, por ejemplo y adyuvantes poliméricos. De estas cifras, las cantidades correspondientes a cada uno de los componentes son las siguientes:

- 40
- a) 3 a 90 % en peso, más particularmente 10 % a 60 % en peso de la dispersión de polímero (PD) de la invención (contenido de polímero de 40 a 75 % en peso),
 - b) 0 a 85 % en peso, preferentemente 5 a 60 % en peso, más particularmente 10 a 50 % en peso de al menos un pigmento inorgánico,
 - 45 c) 0 a 85 % en peso, más particularmente 5 a 60 % en peso de cargas inorgánicas, y
 - d) 0,1 a 40 % en peso, más particularmente 0,5 a 20 % en peso de adyuvantes típicos.

Las composiciones de aglutinante de la invención son especialmente adecuadas para la producción de pinturas de mampostería que tienen una CVP en el intervalo de 30 a 65 o pinturas de interior que tienen una CVP en el intervalo de 65 a 80. Además, son especialmente adecuadas para producir pinturas semibrillantes o brillantes que tienen, por

ejemplo, una CVP en el intervalo de 12 a 35, preferentemente de 15 a 30.

Los materiales de revestimiento de superficie de la invención se producen de una manera conocida mezclando los componentes en un aparato de mezcla convencional para tal efecto. Se ha encontrado adecuado preparar una pasta acuosa o dispersión de los pigmentos, agua, y, opcionalmente, los adyuvantes, y sólo entonces mezclar el aglutinante polimérico, es decir, en general, la dispersión acuosa del polímero, con la pasta de pigmento o la dispersión del pigmento.

En el caso de un material de revestimiento de carga en la forma de una composición acuosa, la composición de revestimiento comprende

- al menos una composición de aglutinante de la invención,
- al menos una carga inorgánica,
- opcionalmente al menos un pigmento orgánico o inorgánico, preferentemente un pigmento inorgánico,
- al menos un adyuvante típico, y
- agua.

En una realización de la invención, la composición de revestimiento de la invención o el material de revestimiento de carga de la invención comprende al menos un aglutinante adicional seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes de poliuretano, aglutinantes de poliéster y resinas de aldehído, por ejemplo a base isobutiraldehído, como Laropal® LR 8991 o Laropal® LR 9008. El aglutinante adicional puede utilizarse en cantidades de, por ejemplo, 0 a 20 % en peso o de 1 a 15 % en peso.

Se da preferencia a un material de revestimiento de carga que comprende:

- 10 a 60 % en peso de al menos una composición de aglutinante de la invención (contenido de polímero de 40 a 75 % en peso) o de al menos una composición de aglutinante de la invención y al menos un aglutinante adicional,
- 10 a 50 %, preferentemente de 10 a 20 % en peso de cargas inorgánicas y opcionalmente pigmentos
- 0,1 a 20 % en peso de adyuvantes típicos y
- agua hasta el 100 % en peso.

En el caso de materiales de carga para revestimiento con un alto contenido de sólidos, la composición de revestimiento puede contener 50 a 65 % en peso de cargas inorgánicas y opcionalmente pigmento.

En una realización preferida, es posible incluir las cantidades de pigmentos como se describe para los materiales de revestimiento de superficie anteriormente, así como materiales de carga en la composición con cargas para revestimiento, de modo que la capa de base se puede aplicar más fina que de costumbre sobre dichas capas de revestimiento de carga o es incluso dispensable.

El material de revestimiento de carga y el material de revestimiento de la superficie de la invención se puede aplicar a sustratos de la manera habitual como, por ejemplo, mediante difusión, pulverización, inmersión, laminación, rasqueta, etc.

En el caso de materiales de revestimiento de imprimación, la capa de revestimiento se puede aplicar sobre el sustrato en un espesor en seco de 25 a 250 µm. En casos particulares, también puede ser posible aplicar los materiales de revestimiento de imprimación en capas más delgadas.

En el caso de materiales de revestimiento de la superficie, la capa de revestimiento se puede aplicar sobre la capa de revestimiento existente en un espesor en seco de 25 a 120 µm. En el caso de revestimiento directo en el metal, el espesor de la capa de revestimiento puede ser de hasta 200 µm. En casos particulares, también puede ser posible aplicar los materiales de revestimiento de la superficie en capas más gruesas.

En el caso de materiales de revestimiento de carga de la capa de revestimiento se puede aplicar sobre la capa de revestimiento existente en un espesor en seco de 20 a 500 m, preferentemente de 50 a 350 micras y más preferentemente de 50 a 250 µm. En casos particulares, también puede ser posible aplicar los materiales de revestimiento de carga en capas más gruesas.

Es una ventaja de las composiciones de aglutinante de la invención que no reaccionan con la humedad atmosférica, como por ejemplo, los revestimientos a base de isocianatos y, por lo tanto, no hay desprendimiento de dióxido de carbono que dé como resultado burbujas de gas en los revestimientos (también conocidos como “estallido”).

Después de la aplicación, los materiales de revestimiento según la invención se secan por lo general en condiciones adecuadas durante al menos la eliminación parcial de agua.

Las condiciones típicas varían de 24 horas a temperatura ambiente a 30 segundos a 200 °C, preferentemente de 12 horas a 40 °C a 5 minutos a 160 °C.

Es una ventaja de las composiciones de aglutinante de la invención que se curan parcialmente después del secado. Cuando el secado es físico, las composiciones de aglutinante tienden a reticular parcialmente de manera que no es necesario curar cada capa de revestimiento intermedia, pero por lo general, es suficiente curar finalmente el revestimiento después de la aplicación y el secado de cada capa intermedia.

- 5 Las condiciones de curado varían desde 1 semana a temperatura ambiente a 30 minutos a 160 °C.

El material de revestimiento de la superficie de la invención se usa preferentemente como un material de revestimiento arquitectónico, es decir, para revestir edificios o partes de edificios. Los sustratos en cuestión pueden ser sustratos minerales, tales como enlucido, yeso o cartón-yeso, mampostería u hormigón, placas de fibrocemento, madera, materiales de madera, metal o papel, papeles pintados, por ejemplo, o de plástico, PVC, por ejemplo.

- 10 Los materiales de revestimiento de superficie de la invención son notables por su facilidad de manejo, buenas propiedades de procesamiento y alto poder cubriente. Por otra parte, el contenido de contaminantes de los materiales de revestimiento de superficie es bajo. Tienen buenas propiedades de rendimiento, tales como una buena resistencia al agua y productos químicos, buena adhesión en húmedo, buena resistencia al bloqueo, buena capacidad de aplicación de más capas, por ejemplo, y exhiben buen flujo durante la aplicación. Los materiales de revestimiento de superficie también son adecuados para la producción de revestimientos anticorrosivos.

Los revestimientos producidos a partir de los materiales de revestimiento de superficie de la invención presentan una combinación de una buena adherencia con una buena resistencia a la abrasión. Dichos revestimientos, por otra parte, por lo general cuentan con una alta flexibilidad y baja fragilidad, lo que les permite, por ejemplo, ajustarse a un sustrato de trabajo.

- 20 Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención.

I Análisis

Determinación del diámetro medio de partículas

- El diámetro medio de partículas se determinó por medio de espectroscopia de correlación de fotones (PCS), también conocida como dispersión de luz casi elástica (QELS) o dispersión de luz dinámica. El procedimiento de medición se describe en la norma ISO13321. La determinación se llevó a cabo utilizando un HPPS (Analizador del tamaño de partículas de alto rendimiento). Para este propósito, se analizó una dispersión acuosa de polímero altamente diluida ($c \sim 0,005\%$). Configuración de la medición: HPPS de Malvern, automatizado, con cubeta de flujo continuo y recogedor automático de la muestra Gilson. Parámetros: medición de la temperatura 22,0 °C; tiempo de medición 120 segundos (6 ciclos cada uno de 20 s); ángulo de dispersión 173 °; láser de longitud de onda de 633 nm (HeNe); índice de refracción del medio de 1.332 (acuosa); viscosidad 0,9546 mPa · s. La medición dio un valor medio del análisis acumulado (media de ajustes). La media de ajustes es un diámetro promedio de las partículas en mm, ponderado para la intensidad, que corresponde al diámetro de partícula promedio en volumen o promedio en masa.

- El diámetro de partícula promedio en peso se determinó por HDC (fraccionamiento por cromatografía hidrodinámica), como se describe por ejemplo por H. Wiese, "Characterization of Aqueous Polymer Dispersions" en Polymer Dispersions and Their Industrial Applications (Wiley-VCH, 2002), pp. 41-73. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un analizador de la distribución del tamaño de partículas PL-PSDA (Polymer Laboratories, Inc.). Se inyectó una pequeña cantidad de muestra en un eluyente acuoso que contiene un emulsionante, dando una concentración de aprox. 0,5 g/l. La mezcla se bombea a través de un tubo capilar de vidrio de aprox. 15 mm de diámetro lleno de esferas de poliestireno. Según lo determinado por su diámetro hidrodinámico, las partículas más pequeñas pueden acceder estéricamente a regiones de flujo más lento en capilares, de tal manera que, en promedio, las partículas más pequeñas experimentan un flujo de elución más lento. El fraccionamiento fue finalmente controlado usando un detector de UV que mide la extinción a una longitud de onda fija de 254 nm.

- Los diámetros medios de partícula, alternativamente, se pueden determinar por el procedimiento descrito por H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles", en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), pp. 67-88. Para ello, se llevó a cabo una investigación a 23 °C a 0,1 a 0,5 % de dilución en peso (con relación al contenido de sólidos; transmitancia de la luz aproximadamente 10 %) de la dispersión de polímero por medio de una ultracentrífuga (tipo Beckmann Modelo XL) en una rampa de campo de sedimentación desde 600 hasta 40.000 rpm de acuerdo con una aceleración de 2.250 a 150.000 g usando un sistema óptico basado en la turbidez (véase también W. Mächtle y L. Börger en "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlin, 2006), W. Mächtle en Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science: S.E. Härtig et al. (editors), Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992, pp. 147-175 y en W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025-1039). El diluyente utilizado fue D₂O con aproximadamente de 0,1 a 0,5 g/l, por ejemplo, 0,5 g/l de Emulgator K30 (emulsionante: sal de sodio de un alcanosulfonato).

- 55 Determinación de masas molares y la distribución de peso molar

Las masas molares y la distribución de peso molar se pueden determinar por cromatografía de permeación en gel

(GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), como se describe por ejemplo por H. Wiese, "Characterization of Aqueous Polymer Dispersions" en Polymer Dispersions and Their Industrial Applications (Wiley-VCH, 2002), pp. 41-73. El polímero se disuelve en un disolvente orgánico, por ejemplo THF y a continuación se fracciona según tamaños de bobina pasándolo a través de un gel micro-poroso con una distribución de tamaño de poro definida. Por ejemplo, se pueden usar columnas de lecho mixto PLgel 10 μm (Agilent Technologies, 7,5 x 300 mm) que contienen una matriz de poliestireno/divinilbenceno reticulada, lo que permite separar sustratos en el intervalo de 500 a 10.000.000 g/mol a una temperatura de columna de 35 °C. La calibración puede llevarse a cabo usando patrones de poliestireno, como por ejemplo los disponibles de Polymer Laboratories, con pesos moleculares de 580 a 7.500.000 g/mol, así como hexil benceno (162 g/mol) y extrapolando los valores que ocurren fuera de este intervalo. La detección de las fracciones de polímero puede llevarse a cabo utilizando detectores del índice de refracción o UV, por ejemplo un detector DRI Agilent 1100 a 254 nm.

Determinación de la viscosidad

La viscosidad Brookfield se determinó mediante un procedimiento basado en la norma DIN EN ISO 3219, utilizando un viscosímetro rotacional (reómetro Physica MCR 301 con cambiador de muestras y sistema de medición de CC27 de Anton Paar) a 23 °C y una velocidad de cizallamiento de 0 a 500 seg^{-1}). Las cifras dadas son los valores a 100 seg^{-1} y 250 seg^{-1} , como se indica.

Determinación de la temperatura mínima para la formación de película (MFFT)

La MFFT se determina según la norma ISO 2115 mediante la difusión de la dispersión a un espesor de capa definido (por ejemplo a 200 μm en húmedo) en una placa enfriada/calentada a través de la cual se establece un gradiente de temperatura (por ejemplo de 0 a 40 °C). Después del secado completo en un entorno atmosférico controlado, la película se examinó visualmente para detectar la existencia de grietas. La MFFT se define como la temperatura más baja a la que se forma una película homogénea y libre de grietas.

Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g)

La T_g se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-1. Este procedimiento implica el control de la diferencia entre el calor absorbido por unidad de tiempo por la película de polímero y el calor absorbido por un material de referencia térmicamente inerte durante una rampa de temperatura lineal. La muestra de interés y la de referencia se colocan en placas de sensor de resistencia térmica R definida y la diferencia de temperatura DT entre ambas se controla a continuación a lo largo de la rampa de temperatura. La diferencia de flujo de calor (que es el cociente negativo entre DT y R) se representa a continuación gráficamente como una función de la temperatura. Por encima de la T_g , la película de polímero se vuelve viscosa o de tipo gomoso, debido a que las cadenas de polímero se convierten en móviles. Esta transición vítrea de un polímero se produce por lo general en torno a un amplio intervalo de temperaturas y se hace visible a medida que aumenta la tasa de diferencia de flujo de calor por encima de ese intervalo de temperatura. La T_g es finalmente determinada por el punto medio de la zona de aumento de la diferencia de flujo de calor.

35 II Preparación de las dispersiones de polímero

Ejemplo 1 (Dispersión D1)

Un recipiente de polimerización equipado con un aparato de medición, agitador y regulación de temperatura se cargó a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo una atmósfera de nitrógeno con la carga inicial (ver más abajo), la cual se calentó a continuación a 80 °C con agitación (150 rpm). Cuando se alcanzó esta temperatura, se añadieron 25,71 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio a una concentración del 7 % y el lote se agitó durante dos minutos. Después, con la temperatura mantenida, la alimentación Z1 se dosificó de forma continua durante 40 minutos a un caudal constante. Después de finalizada la adición de la alimentación Z1, se añadió el agua de aclarado 1 a la mezcla de polimerización. A continuación, la mezcla de polimerización se dejó reposar a 80 °C durante 10 minutos. Posteriormente, la alimentación Z3 se dosificó de forma continua en la mezcla de polimerización durante 10 minutos con una velocidad de flujo constante. Después, durante 90 minutos, con una velocidad de flujo constante, se dosificó de forma continua la alimentación Z2. Cuarenta minutos después del comienzo de la alimentación Z2, y en paralelo con la alimentación continua de Z2, se dosificó la alimentación Z4 en la mezcla de polimerización durante 10 minutos, de forma continua y con una velocidad de flujo constante. Después de finalizada la alimentación de Z2, se añadió el agua de aclarado 2 a la mezcla de polimerización. A continuación, la mezcla de polimerización se dejó reposar a 80 °C durante 90 minutos más. Después de esto, la alimentación Z5 se dosificó en la mezcla de polimerización durante 10 minutos, de forma continua y con una velocidad de flujo constante. La dispersión acuosa de polímero obtenida, después de enfriamiento a temperatura ambiente, se mezcló a continuación con el agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 μm .

Carga inicial:

290,93 g agua desionizada

12,00 g solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

(continuación)

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

76,21 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
97,20 g	metacrilato de metilo

Agua de aclarado 1:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):

124,41 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
162,00 g	acrilato de n-butilo
135,00 g	metacrilato de metilo

Alimentación Z3:

1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Alimentación Z4:

2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Agua de aclarado 2:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z5:

28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
---------	--

Agua de aclarado 3:

38,84 g	agua desionizada
---------	------------------

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,0 % en peso, un pH de 9,5, un tamaño de partícula promedio de 66 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 53 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 155 mPa·s a 100 s⁻¹ y 100 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran 18 °C y 89 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 27 °C.

Ejemplo 2 (dispersión D2)

10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:

290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

ES 2 571 582 T3

(continuación)

33,00 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo

Agua de aclarado 1:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):

124,42 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	metacrilato de alilo
162,00 g	acrilato de n-butilo
135,00 g	metacrilato de metilo

Alimentación Z3:

1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Alimentación Z4:

2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Agua de aclarado 2:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z5:

28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
---------	--

Alimentación Z6:

45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
---------	--

Agua de aclarado 3:

6,62 g	agua desionizada
--------	------------------

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,2 % en peso, un pH de 9,6, un tamaño de partícula promedio de 72 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 59 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 80 mPa·s a 100 s⁻¹ y 62 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran 25 °C y 87 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 43 °C.

Ejemplo 3 (dispersión D3)

10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:

290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

(continuación)

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

33,00 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo

Agua de aclarado 1:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):

124,42 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
162,00 g	acrilato de n-butilo
135,00 g	metacrilato de metilo

Alimentación Z3:

1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Alimentación Z4:

2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Agua de aclarado 2:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z5:

28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
---------	--

Alimentación Z6:

45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
---------	--

Agua de aclarado 3:

6,62 g	agua desionizada
--------	------------------

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,2 % en peso, un pH de 9,5, un tamaño de partícula promedio de 69 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 56 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 148 mPa·s a 100 s⁻¹ y 95 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran 15 °C y 86 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 24 °C.

Ejemplo 4 (dispersión D4)

10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:

290,93 g	agua desionizada
12,00 g	concentración 15 % en peso de solución acuosa de lauril sulfato de sodio,

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

33,00 g	agua desionizada
---------	------------------

ES 2 571 582 T3

(continuación)

3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo

Agua de aclarado 1:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):

124,42 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
9,00 g	metacrilato de glicidilo
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
208,80 g	acrilato de n-butilo
79,20 g	metacrilato de metilo

Alimentación Z3:

1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Alimentación Z4:

2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Agua de aclarado 2:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z5:

28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
---------	--

Alimentación Z6:

45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
---------	--

Agua de aclarado 3:

6,62 g	agua desionizada
--------	------------------

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,4 % en peso, un pH de 9,5, un tamaño de partícula promedio de 73 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 56 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 155 mPa·s a 100 s⁻¹ y 94 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran -6 °C y 88 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 8 °C.

Ejemplo 5 (Dispersión D5)

10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:

290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

44,00 g	agua desionizada
3,90 g	concentración 15 % en peso de solución acuosa de lauril sulfato de sodio

ES 2 571 582 T3

(continuación)

2,88 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
72,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,70 g	ácido acrílico
11,70 g	metacrilato de hidroxietilo
18,00 g	acrilato de n-butilo
18,00 g	estireno
115,20 g	metacrilato de metilo

Agua de aclarado 1:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):

93,44 g	agua desionizada
5,10 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
15,44 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
138,87 g	acrilato de n-butilo
115,70 g	metacrilato de metilo

Alimentación Z3:

2,55 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Alimentación Z4:

3,00 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
--------	--

Agua de aclarado 2:

12,00 g	agua desionizada
---------	------------------

Alimentación Z5:

29,43 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
---------	--

Alimentación Z6:

60,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
---------	--

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,1 % en peso, un pH de 9,5, un tamaño de partícula promedio de 64 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 54 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 141 mPa·s a 100 s⁻¹ y 92 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran 16 °C y 90 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 33 °C.

Ejemplo 6 (dispersión D6)

10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:

290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):

30,06 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo

(continuación)

13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo
Agua de aclarado 1:	
12,00 g	agua desionizada
Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):	
124,41 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
217,80 g	acrilato de n-butilo
79,20 g	metacrilato de metilo
Alimentación Z3:	
1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Alimentación Z4:	
2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Agua de aclarado 2:	
12,00 g	agua desionizada
Alimentación Z5:	
28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
Alimentación Z6:	
45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
Agua de aclarado 3:	
6,62 g	agua desionizada

- 5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 41,9 % en peso, un pH de 9,5, un tamaño de partícula promedio de 73 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 61 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 103 mPa·s a 100 s⁻¹ y 69 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran -9 °C y 90 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 0 °C.

Ejemplo 7 (dispersión D7)

- 10 La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:	
290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):	
33,00 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso

(continuación)

2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	metacrilato de hidroxietilo
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo
Agua de aclarado 1:	
12,00 g	agua desionizada
Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):	
124,42 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
217,80 g	acrilato de n-butilo
79,20 g	metacrilato de metilo
Alimentación Z3:	
1,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Alimentación Z4:	
2,40 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Agua de aclarado 2:	
12,00 g	agua desionizada
Alimentación Z5:	
28,08 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
Alimentación Z6:	
45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
Agua de aclarado 3:	
6,62 g	agua desionizada

5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 42,3 % en peso, un pH de 9,4, un tamaño de partícula promedio de 77 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 60 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 83 mPa·s a 100 s⁻¹ y 61 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran -11 °C y 83 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue de 4 °C.

Ejemplo 8: Preparación de la solución de carbodiimida

10 Se mezclaron porciones de 300 g de peso (1,35 mol) de isoforona diisocianato (IPDI) con 300 g de acetato de metoxipropilo (MPA) en un matraz de fondo redondo equipado con condensador de reflujo y termómetro. La mezcla se calentó a 90 °C y luego se añadieron 92,8 partes en peso (0,12 moles) de un poli-óxido de etileno iniciado con metanol (masa molar 760 g/mol). Después de 270 min se determinó el contenido de isocianato en 16,1 % en peso. La reacción se calentó a 145 °C y después se añadieron 0,6 partes en peso de 1-metil-2-fosfoleno-1-óxido (MPO), la mezcla se agitó a 145 °C durante 24 horas y después se enfrió a 100 °C. Después se determinó el contenido de isocianato en 1,9 % en peso. Se añadieron 11 partes en peso de etanol y la mezcla se agitó a 100 °C durante 24 h. Después de este tiempo ya no se pudo determinar más contenido de isocianato.

Ejemplo comparativo 1 (Dispersión CD1)

ES 2 571 582 T3

La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado se utilizan en lugar de las indicados en el Ejemplo 1:

Carga inicial: 290,93 g 12,00 g	agua desionizada solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
Alimentación Z1 (mezcla homogénea de): 33,00 g 3,00 g 2,16 g 54,00 g 2,03 g 8,78 g 13,50 g 13,50 g 86,40 g	agua desionizada solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso tioglicolato de 2-etilhexilo solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso ácido acrílico ácido metacrílico acrilato de n-butilo estireno metacrilato de metilo
Agua de aclarado 1: 2,00 g	agua desionizada
Alimentación Z2 (mezcla homogénea de): 123,47 g 6,00 g 217,80 g 97,20 g	agua desionizada solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso acrilato de n-butilo metacrilato de metilo
Alimentación Z3: 8,55 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Alimentación Z4: 10,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Agua de aclarado 2: 2,00 g	agua desionizada
Alimentación Z5: 43,38 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
Alimentación Z6: 45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso
Agua de aclarado 3: 15,03 g	agua desionizada

- 5 Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 41,8 % en peso, un pH de 8,8, un tamaño de partícula promedio de 88 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 56 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 314 mPa·s a 100 s⁻¹ y 233 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran -13 °C y 112 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue inferior a 0 °C.

Ejemplo Comparativo 2 (dispersión CD2)

La preparación se llevó a cabo como se describe para el ejemplo 1 con la excepción de que después de enfriar a temperatura ambiente después de la alimentación Z5, se dosificó la alimentación adicional Z6 y la dispersión acuosa de polímero obtenida de este modo se mezcló con agua de aclarado 3 y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se utilizan las siguientes alimentaciones y aguas de aclarado en lugar de las indicadas en el Ejemplo 1:

Carga inicial:	
290,93 g	agua desionizada
12,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
Alimentación Z1 (mezcla homogénea de):	
33,00 g	agua desionizada
3,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
2,16 g	tioglicolato de 2-etilhexilo
54,00 g	solución acuosa de diacetona acrilamida, concentración 20 % en peso
2,03 g	ácido acrílico
8,78 g	ácido metacrílico
13,50 g	acrilato de n-butilo
13,50 g	estireno
86,40 g	metacrilato de metilo
Agua de aclarado 1:	
2,00 g	agua desionizada
Alimentación Z2 (mezcla homogénea de):	
123,47 g	agua desionizada
6,00 g	solución acuosa de lauril sulfato de sodio, concentración 15 % en peso
18,00 g	diacrilato de 1,4-butanodiol
217,80 g	acrilato de n-butilo
79,20 g	metacrilato de metilo
Alimentación Z3:	
8,55 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Alimentación Z4:	
10,80 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 3 % en peso
Agua de aclarado 2:	
2,00 g	agua desionizada
Alimentación Z5:	
43,38 g	solución acuosa de amoníaco, concentración 5 % en peso
Alimentación Z6:	
45,00 g	solución acuosa de ácido adípico dihidrazida, concentración 12 % en peso

Esto dio una dispersión de polímero que tiene un contenido de sólidos de 41,7 % en peso, un pH de 8,8, un tamaño de partícula promedio de 90 nm (determinado por medio de HPPS) y un diámetro de partícula promedio en peso de 56 nm (determinado por medio de HDC). La viscosidad Brookfield era 320 mPa·s a 100 s⁻¹ y 237 mPa·s a 250 s⁻¹, respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea eran -12 °C y 108 °C (determinado por DSC) y la temperatura mínima para la formación de película fue inferior a 0 °C.

III Evaluación de las composiciones de aglutinante

5 Las dispersiones D2, D3, CD1 y CD2, tal como se obtienen en los Ejemplos 2 y 3 y en los Ejemplos comparativos 1 y 2 se mezclaron con butil-glicol y agua desionizada, respectivamente, en las cantidades indicadas en la Tabla 1. Las cifras de “% en peso” dadas se refieren al peso de la dispersión respectiva. Las dispersiones diluidas resultantes se dividieron en dos porciones. A una porción de cada dispersión se añadió seguidamente una carbodiimida en una cantidad de 10 % en peso en los casos de CD1 y CD2 y 5 % en peso en el caso de D2 y D3, en base en cada caso al peso del polímero incluido en la dispersión (% (sólido/sólido)). La carbodiimida fue empleada como una solución al 50 % en peso en dipropilenglicol monometiléter (Dowanol DMM, Dow Chemicals). Es a base de isoforona diisocianato y monometil polietilenglicol y se puede preparar mediante una síntesis análoga a la descrita en el Ejemplo 8. Las mezclas obtenidas, las tratadas con la carbodiimida y las no tratadas como comparación, se utilizaron para las determinaciones de las resistencias a varios productos químicos y composiciones, así como al agua y al vapor de agua, como se describe a continuación. Además, las muestras de todas las mezclas se agitaron a 23 °C durante 5 min y después se midieron sus viscosidades como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1 (abreviaturas: CDI = carbodiimida; % p = % en peso)

	CD1	CD1 + CDI	CD2	CD2 + CDI	D2	D2 + CDI	D3	D3 + CDI
Viscosidad [mPa·s]	314		320		80		148	
Valor de pH	8,8		8,8		9,6		9,5	
Índice de acidez	15,70		15,70		3,41		3,41	
CDI, cantidad añadida en % (sólido/sólido)		10		10		5		5
Agua adicional, cantidad añadida en % p	5		5					
Butil glicol, cantidad añadida en % p					5		1	
Cambio de viscosidad después de la adición de CDI		fuerte aumento: similar a una pasta		fuerte aumento: similar a una pasta		ningún cambio		ningún cambio
Resistencia a: (tiempo de exposición: 16 h)								
- acetona	4,5	4,5	4,0	5,0	5,0	0,5	4,0	3,0
- vino tinto	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0
- café instantáneo	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5
- zumo de grosella negro	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
- acetato de etilo/acetato de butilo (50:50 v/v)	4,5	4,0	4,5	4,0	5,0	1,0	5,0	1,0
- etanol (48 % p en agua)	2,5	1,0	3,0	1,0	0,5	0,5	3,0	1,0
- aceite de oliva	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
- amoníaco (10 % p en agua)	2,0	0,5	1,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0

(continuación)

Resistencia media química	1,8	1,3	1,7	1,4	1,4	0,4	1,8	0,7
Resistencia a:								
- Vapor de agua: exposición de 5 minutos	1,0	0,0	0,5	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
- Vapor de agua: exposición de 30 min	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,5	0,0
- Vapor de agua: la recreación después de 24 h	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,5	0,0
- Agua: 24 h de exposición	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
- Crema de manos: exposición de 2 horas a 60 °C	4,5	4,5	4,5	4,5	0,5	0,5	3,0	3,0

Determinación de las resistencias a varios productos químicos y composiciones

1. Formación de un revestimiento usando las dispersiones preparadas

- 5 Cada una de las mezclas a base de las dispersiones D2, D3, CD1 y CD2 descritas anteriormente que son tratadas con carbodiimida o no tratadas se aplicaron a un papel fotográfico especial en forma de una película húmeda de 200 micras. Se dejó que las películas se evaporaran inicialmente durante 30 min a temperatura ambiente y después durante al menos 16 horas a 60 °C. Antes de someter los revestimientos obtenidos a las pruebas de resistencia, se enfrió durante 30 a 45 min a temperatura ambiente.

10 2. Examen de las resistencias de los revestimientos formados

Se sumergieron almohadillas de celulosa con un diámetro de 2,8 cm durante 20 minutos en cada uno de los productos químicos y composiciones que figuran en la Tabla 2 siguiente, con la excepción del aceite de oliva. Las almohadillas se colocaron para los tiempos de exposición indicados en la tabla 2 sobre el sustrato revestido obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. El aceite de oliva se aplicó gota a gota al sustrato revestido con la ayuda de una pipeta y se expuso del mismo modo en el período de tiempo dado en la Tabla 2.

- 15

Tabla 2:

Productos químicos y composiciones	tiempos de exposición
Acetona	16 h
vino tinto	16 h
café instantáneo	16 h
zumos de grosella negro	16 h
mezcla de acetato de etilo/acetato de butilo	16 h
etanol acuoso (48 % en peso)	16 h
aceite de oliva	16 h
amoníaco acuoso (10 % en peso)	16 h

Posteriormente los puntos de exposición fueron borradas suavemente con un pañuelo de papel y se lavaron una vez con agua. La calidad del revestimiento en todos los puntos expuestos se calificó 24 horas después, con la excepción del punto de etanol acuoso que se calificó de inmediato, en una escala de 0 a 5 como se describe en la Tabla 3.

- 20

Tabla 3

0	el revestimiento no muestra cambio
1	el revestimiento muestra una superficie ligeramente mate
2	el revestimiento muestra una superficie extremadamente mate
3	revestimiento muestra una superficie ligeramente blanco
4	revestimiento muestra una superficie extremadamente blanca
5	el revestimiento aparece completamente destruido

Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

5 La entrada "resistencia química media" en la Tabla 1 representa la media aritmética de todos los valores de las resistencias a los productos químicos y composiciones específicos determinados antes.

Para la determinación de la resistencia al agua, vapor de agua y crema de manos, se aplicaron los siguientes procedimientos a una película húmeda de 200 µm en un panel MA corea. Antes del ensayo, las muestras se secaron a 60 °C durante 30 min, después se aplicó un lijado intermedio (Zwischenschliff) y luego se secaron las muestras a 60 °C durante otras 24 h más.

10 Resistencia al agua

Una almohadilla de celulosa con un diámetro de 2,5 cm se sumergió en agua destilada durante 20 min y se aplicó agua adicional en la plataforma con ayuda de una pipeta. A continuación, la almohadilla se colocó durante 24 h sobre el sustrato revestido, se quitó y el punto donde había estado localizada la almohadilla se clasificó inmediatamente en una escala de 0 a 5 como se describe en la Tabla 3. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

15 Resistencia del vapor de agua

El agua destilada se calentó en un matraz cónico sobre cuya parte superior se colocó el sustrato revestido. El sustrato revestido se vaporizó durante 5 y 30 min, respectivamente, a continuación el punto de prueba se limpió suavemente y se clasificó inmediatamente en una escala de 0 a 5 como se describe en la Tabla 3. Por último, se calificó un valor de recreación después de 24 horas a temperatura ambiente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

20

Resistencia a la crema de manos

Se aplicó un punto de 2,5 cm de diámetro de crema de manos Atrix sobre el sustrato revestido. El sustrato revestido se almacenó a 60 °C durante 2 h, a continuación, el punto de prueba se limpió suavemente y el sustrato se enfrió a temperatura ambiente durante 30 a 45 min. Seguidamente, el punto de prueba se limpió suavemente de nuevo y se clasificó inmediatamente en una escala de 0 a 5 como se describe en la tabla 3. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

25

Como puede verse en la tabla 1, en comparación con las dispersiones comparativas CD1 y CD2, las dispersiones de polímero D2 y D3 de la invención dan como resultado composiciones de aglutinante que no sólo mantienen bajas viscosidades y por lo tanto poseen unas vidas útiles extremadamente aumentadas, sino que también muestran resistencias superiores a los productos químicos. Esto es lo más sorprendente, ya que en comparación con CD1 y CD2, sólo se añadió a D2 y D3 la mitad de la cantidad de carbodiimida de reticulación. Estas propiedades ventajosas se correlacionan con los índices de acidez mucho más bajos de D2 y D3 en comparación con CD1 y CD2.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de aglutinante que comprende

5 a) un polímero P en la forma de una dispersión acuosa de polímero multietapa de partículas de polímero dispersadas, en el que las partículas de polímero comprenden un primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C y que está constituido por monómeros M-A etilénicamente insaturados y un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 20 °C y que está constituido por monómeros M-B etilénicamente insaturados, en la que los monómeros etilénicamente insaturados M-A y M-B comprenden conjuntamente:

10 i. de 85 % a 99,45 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;

ii. de 0,5 % a 10 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar;

15 iii. de 0,05 a 0,5 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido; y

iv. opcionalmente de 0 a 5 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A + M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados; y

20 b) al menos una carbodiimida que tiene al menos dos restos de carbodiimida, que están unidos a un átomo de carbono alifático.

2. La composición acuosa de aglutinante de la reivindicación 1, en la que la cantidad del primer polímero es de 5 a 50 % en peso, en base al peso total del primer polímero y del segundo polímero.

3. La composición acuosa de aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que los monómeros M-A que forman el primer polímero comprenden:

25 i. de 80 a 99,4 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;

ii. de 0,5 % a 20 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar,

30 iii. de 0,1 a 2 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido.

4. La composición acuosa de aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los monómeros M-B que forman el segundo polímero comprenden:

35 i. de 90 a 100 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-B; de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar; y opcionalmente

ii. de 0,1 a 10 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

5. La composición acuosa de aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza por** tener al menos una de las características I. a V.:

I. el primer polímero tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol;

II. el polímero P tiene un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH, en particular no más de 5 mg de KOH, por 1 g de polímero P;

45 III. las partículas de polímero de la dispersión acuosa de polímero multietapa tienen un diámetro promedio en volumen, determinado por dispersión de la luz, en la forma de intervalo de 10 a 500 nm;

IV. la dispersión acuosa de polímero multietapa se obtiene por polimerización en emulsión acuosa por radicales de los monómeros M-B en presencia del primer polímero; y

V. la dispersión acuosa de polímero multietapa se obtiene por polimerización en emulsión acuosa secuencial por radicales, que comprende

50 (1) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-A para obtener una dispersión acuosa del primer polímero y

(2) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-B en la dispersión acuosa del primer polímero.

6. La composición acuosa de aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por** tener al menos una de las características VI. a IX.:

55

VI. los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₁₀ e hidrocarburos aromáticos de vinilo;

VII. los monómeros M2 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, ésteres de hidroxi-alquil C₃-C₁₀ cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas de amino-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con éteres de poli-óxido de alquileo C₂-C₄ y monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo urea;

VIII. los monómeros M3 se seleccionan del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados; y

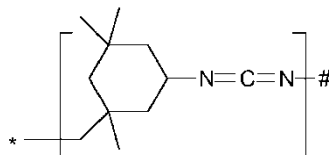
IX. los monómeros M4 se seleccionan del grupo que consiste en diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxilados alifáticos o cicloalifáticos monoetilénicamente insaturados y compuestos aromáticos de divinilo.

7. La composición acuosa de aglutinante de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de aglutinante tiene por lo menos una de las características X. a XIII.:

X. la carbodiimida está contenida en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso, en base al peso del polímero P;

XI. la carbodiimida contiene poli-óxido de alquileo C₂-C₃;

XII. la carbodiimida es una carbodiimida alifática, que contiene unidades repetitivas de fórmula



en la que* está unido a un átomo de nitrógeno de un resto de carbodiimida o un resto de uretano y # está unido a un átomo de carbono; y

XIII. la carbodiimida tiene de 2 a 20 % en peso de restos N=C=N, en base al peso de la carbodiimida.

8. Una dispersión acuosa de polímero multietapa de partículas de polímero dispersadas, en la que las partículas de polímero P comprenden un primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 30 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M-A y un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de no más de 20 °C y que está constituido por monómeros etilénicamente insaturados M-B, en el que las partículas de polímero comprenden:

a) de 5 a 50 % en peso, en base al peso total del primer polímero y del segundo polímero, de dicho primer polímero, en el que los monómeros M-A, que forman el primer polímero consisten en:

i. de 80 a 99,4 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar;

ii. de 0,5 % a 20 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M2 que tiene una solubilidad en agua de al menos 100 g/l a 25 °C y 1 bar;

iii. de 0,1 a 2 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-A, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3 que tienen un grupo ácido;

b) de 50 a 95 % en peso, en base al peso total del primer polímero y del segundo polímero, de dicho segundo polímero, en el que los monómeros M-B que forman el segundo polímero comprenden:

iv. de 90 a 100 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-B, de al menos un monómero neutro, monoetilénicamente insaturado M1 que tiene una solubilidad en agua de como máximo 50 g/l a 25 °C y 1 bar; y

v. opcionalmente de 0 a 10 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados; en el que el polímero P es como se define en la reivindicación 1.

9. La composición acuosa de aglutinante de la reivindicación 8, en la que los monómeros M-B que forman el segundo polímero comprenden 0,1 a 10 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros M-B, de uno o más monómeros M4 que tienen al menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

10. La dispersión acuosa de polímero multietapa de cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, que tiene al menos una de las características XIV. a XVIII.:

XIV. el primer polímero tiene un peso molecular promedio numérico en el intervalo de 2.000 a 100.000 g/mol;
 XV. el polímero P tiene un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH, en particular no más de 5 mg de KOH, por 1 g de polímero P;

5 XVI. las partículas de polímero de la dispersión acuosa de polímero multietapa tienen un diámetro promedio en volumen, determinado por dispersión de la luz, en el intervalo de 10 a 500 nm;

XVII. la dispersión acuosa de polímero multietapa se obtiene por polimerización en emulsión acuosa por radicales de los monómeros M-B en presencia del primer polímero; y

XVIII. la dispersión acuosa de polímero multietapa se obtiene por polimerización en emulsión acuosa secuencial por radicales, que comprende

- 10 (1) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-A para obtener una dispersión acuosa del primer polímero y
 (2) la polimerización en emulsión acuosa de los monómeros M-B en la dispersión acuosa del primer polímero.

15 11. La dispersión acuosa de polímero multietapa de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que tiene al menos una de las características XIX. a XXII.:

XIX. los monómeros M1 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₁₀ e hidrocarburos aromáticos de vinilo;

20 XX. los monómeros M2 se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, ésteres de hidroxi-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, amidas de amino-alquil C₃-C₁₀-cetonas con ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, monoésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con éteres de poli-óxido de alquileo C₂-C₄ y monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo urea;

25 XXI. los monómeros M3 se seleccionan del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados; y

30 XXII. Los monómeros M4 se seleccionan del grupo que consiste en diésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con dioles alifáticos o cicloalifáticos saturados, monoésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con compuestos monohidroxilados alifáticos o cicloalifáticos monoetilénicamente insaturados y compuestos aromáticos de divinilo.

12. El uso de una composición de aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de una dispersión de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 como un aglutinante en una composición de revestimiento.

35 13. El uso de la reivindicación 12, en el que la composición de revestimiento se utiliza para el revestimiento de superficies metálicas, para el revestimiento de superficies de madera o para el revestimiento de superficies de hormigón o de superficies de placas de fibrocemento.

14. Una composición de revestimiento que comprende una composición de aglutinante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una dispersión de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.

40 15. El uso de la reivindicación 12, en el que la composición de aglutinante se emplea en materiales de revestimiento de carga acuosos.

45 16. El uso de la reivindicación 15, en el que el material de revestimiento de carga acuoso se emplea como una capa de revestimiento entre la imprimación y el revestimiento de superficie, entre la imprimación y la capa de base, entre la imprimación y la capa de acabado, en el que en lugar de una imprimación, se puede aplicar una electrodeposición catódica, o en el que el material de revestimiento de carga acuoso se utiliza como la propia imprimación, o en el que el material de revestimiento de carga acuoso se emplea de tal manera que la función de carga y la función de la capa de base se combinan en una única capa funcional.