

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 393**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08F 2/24** (2006.01)

**C08L 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2008 PCT/EP2008/067620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009 WO09080614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08864988 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2225289**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímero**

30 Prioridad:

**21.12.2007 EP 07150307**

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

**17.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JAHNS, EKKEHARD y  
ROLLER, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 668 393 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímero

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de polímero, cuyo polímero P se encuentra en distribución dispersa, que se caracteriza porque el polímero P de la dispersión acuosa de polímero contiene incorporado por polimerización al menos un monómero polar con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C) en forma polimerizada por radicales, que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, dosificándose el monómero polar durante el proceso de polimerización con velocidad variable, es decir, no constante, por ejemplo en el sentido de un gradiente de velocidad, a la mezcla de reacción, y no tratándose en el caso del procedimiento de un procedimiento de varias etapas, en el que se dispone previamente del 0,1 al 10 % en peso de los monómeros polares I o II en una primera etapa y en una segunda etapa de polimerización siguiente se añade y polimeriza la cantidad restante de los monómeros polares al medio de polimerización acuoso en condiciones de polimerización.

Además, la presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de estas dispersiones acuosas de polímero así como a su uso como aglutinante y/o en recubrimientos, así como a recubrimientos que contienen la dispersión de polímero de acuerdo con las reivindicaciones.

Las dispersiones acuosas de polímero del estado de la técnica para el uso como aglutinante o en recubrimientos se preparan habitualmente con el uso conjunto de monómeros estabilizadores. Estos son por ejemplo ácido acrílico o acrilamida. Estos monómeros estabilizadores son también polares y pueden conllevar algunas desventajas en el caso del uso de estas dispersiones como aglutinante o en recubrimientos. Una desventaja es por ejemplo una mayor absorción de agua de las películas, que con frecuencia es indeseada. Esta absorción de agua esconde el riesgo de que constituyentes de bajo peso molecular del recubrimiento, por ejemplo sustancias tensioactivas, que se emplean con frecuencia en la preparación de las preparaciones acuosas, se eliminan en caso de una exposición a la intemperie más prolongada. La absorción de agua se manifiesta por ejemplo en un comportamiento de blanqueamiento aumentado o una fragilización del recubrimiento. Además, la absorción de agua, debido al hinchamiento del polímero que la acompaña, tiene como consecuencia una disminución de la estabilidad mecánica de un recubrimiento. Además, en los recubrimientos que contienen pigmento existe el riesgo de que varíe de manera desventajosa la impresión de color debido a la absorción de agua o al blanqueamiento del recubrimiento.

Las dispersiones acuosas de polímero del estado de la técnica se usan como aglutinantes o como aditivos para sustancias minerales y no minerales así como en agentes de recubrimiento, en particular para el recubrimiento de madera, vidrio, plásticos, metales, superficies minerales y cuerpos moldeados minerales, tales como tejas de hormigón o tejas de hormigón con slurry (lechada de hormigón pigmentada), adoquines, recubrimientos de cemento fibroso, recubrimientos bituminosos y aglutinantes para enlucidos de piedra de color, que se caracterizarán por una baja absorción de agua y al mismo tiempo también en el caso de una acción más prolongada de humedad, no variará de manera desventajosa su resistencia y su aspecto visual.

Los enlucidos de piedra de color se componen de partículas de arena o piedra natural coloreadas en tamaño milimétrico y un aglutinante en la mayoría de los casos transparente, que mantiene unido todo el recubrimiento después de secarse. Los enlucidos de piedra de color se emplean con frecuencia en la zona exterior de edificios, particularmente en la zona del zócalo. Allí están expuestos en especial medida a las influencias de la intemperie tales como lluvia o salpicaduras. Estos son fáciles de ver y estarán libres de una absorción de agua visible, por ejemplo en forma de blanqueamientos.

Los recubrimientos bituminosos protegen los materiales de construcción para tejados bituminosos en forma de recubrimientos transparentes o coloreados. Con frecuencia están coloreados con tonos oscuros, por ejemplo rojo o también negro. En esos recubrimientos oscuros llaman especialmente la atención considerablemente influencias negativas sobre el aglutinante, tal como una mayor absorción de agua o un blanqueamiento.

Por cuerpos moldeados minerales se entenderán en este caso y a continuación en particular cuerpos moldeados que presentan un aglutinante mineral. En concreto, se entiende por estos un cuerpo moldeado que se genera a partir de una mezcla (un mortero) de un aglutinante mineral, agua, áridos así como dado el caso adyuvantes tras la conformación, porque la mezcla de aglutinante mineral-agua endurece como función del tiempo, dado el caso bajo la acción de temperatura elevada. Los aglutinantes minerales son en general conocidos. Se trata de sustancias inorgánicas de partículas finas tales como cal, yeso, arcilla y/o cemento, que se convierten en su forma lista para usar al mezclarse con agua, solidificando a modo de piedra esta última al dejar reposar, al aire o también bajo agua, dado el caso bajo la acción de temperatura elevada, como función del tiempo.

Los áridos se componen por regla general de roca natural o artificial en forma de grano o en forma de fibra (grava, arena, fibras minerales), en casos particulares también de metales o áridos orgánicos o de mezclas de los áridos mencionados, con tamaños de grano o longitudes de fibra que están adaptados al fin de uso respectivo de manera en sí conocida. Con frecuencia se usan como áridos conjuntamente para el fin de la coloración también pigmentos de color.

Como adyuvantes se tienen en cuenta en particular aquellas sustancias que aceleran o retardan el endurecimiento o

que influyen en la elasticidad o porosidad del cuerpo moldeado mineral solidificado. En este caso se trata en particular de polímeros, tal como se conocen por ejemplo del documento US-A 4.340.510, del documento GB-PS 15 05 558, del documento US-A 3.196.122, del documento US-A 3.043.790, del documento US-A 3.239.479, del documento DE-A 43 17 035, del documento DE-A 43 17 036, del documento JP-A 91/1131 533 y otros documentos.

5 Ejemplos de cuerpos moldeados minerales que van a recubrirse de acuerdo con la invención son por ejemplo tubos de hormigón, tal como se emplean para el transporte de aguas residuales (véase por ejemplo el documento JP-A 55/144 273), tejas de hormigón (véase por ejemplo el documento DE-A 21 64 256 o el documento DE-A 39 01 073) o bordillos, escalones, zócalos, embaldosados de zócalo a base de aglutinantes minerales así como placas de cemento fibroso, es decir cuerpos moldeados minerales planos, que están cargados con fibras inorgánicas u  
10 orgánicas, por ejemplo fibras de poliéster o nailon.

En los cuerpos moldeados minerales es desventajoso que, bajo la influencia de la intemperie (en particular la acción de agua), se eliminan los constituyentes catiónicos tales como  $\text{Ca}^{2+}$  en el transcurso del tiempo, lo que reduce su resistencia. Una propiedad desventajosa adicional de los cuerpos moldeados minerales es la aparición de  
15 eflorescencias. Estas pueden atribuirse presumiblemente a que los aglutinantes minerales contienen cationes polivalentes tales como  $\text{Ca}^{2+}$  en entorno alcalino. Mediante reacción con el dióxido de carbono del aire pueden formarse de este modo, sobre la superficie de los cuerpos moldeados minerales, manchas de cal blancas de aspecto desagradables, poco solubles en agua. El aspecto de la eflorescencia puede aparecer tanto ya durante el endurecimiento de cuerpos moldeados minerales recién preparados como bajo la acción de la intemperie sobre  
20 cuerpos moldeados minerales ya endurecidos.

Para evitar las propiedades desventajosas mencionadas anteriormente, los cuerpos moldeados minerales se dotan con frecuencia de un recubrimiento. Para ello se emplean hoy en día, por regla general, sistemas de recubrimiento acuosos, que contienen como constituyente filmógeno una dispersión acuosa de polímero. Los aglutinantes  
25 habituales comprenden copolímeros de estireno/éster acrílico, homopolímeros y copolímeros del acetato de vinilo, acrilatos puros y similares (véase por ejemplo el documento DE 21 64 256). Los recubrimientos que pueden obtenerse de este modo no eran capaces, sin embargo, de impedir de manera satisfactoria el paso de los constituyentes catiónicos (eflorescencia). Además, los recubrimientos de este tipo se ensucian fácilmente.

Dado que las eflorescencias de cal se generan ya durante el fraguado del cemento, es importante aplicar el recubrimiento como protección contra eflorescencias ya sobre el hormigón aún no endurecido, que se denomina  
30 hormigón verde. Después del endurecimiento o fraguado puede tener lugar, dado el caso, también un segundo recubrimiento o recubrimiento adicional con una pintura o un barniz transparente y en cada caso posterior secado.

Para el alisado y la coloración de cuerpos moldeados minerales, en particular de tejas de hormigón, puede usarse también una masa de recubrimiento mineral unida con cemento (denominada slurry de cemento). Esta se compone esencialmente de cemento, agua y pigmentos así como dado el caso de arenas muy finas. Esta masa de  
35 recubrimiento se recubre con un barniz transparente inmediatamente después de su aplicación sobre el cuerpo moldeado de hormigón y antes del endurecimiento o fraguado. El barniz tiene en este sentido el objetivo de impedir eflorescencias de cal y mejorar la resistencia a la exposición a la intemperie. El barniz transparente aplicado en este procedimiento influye fuertemente en el brillo del cuerpo moldeado de hormigón endurecido.

Las pinturas para tejas o barnices transparentes usados habitualmente para el recubrimiento de cuerpos moldeados minerales, a base de dispersiones acuosas de polímero, si bien llevan a una protección contra eflorescencias  
40 suficiente o a una tendencia al ensuciamiento aceptablemente baja, dan como resultado solamente superficies muy mates en el caso del recubrimiento de masas de recubrimiento minerales unidas con cemento coloreadas, después del endurecimiento y el secado del barniz transparente.

Por el documento DE-A 38 27 975 y el documento DE-A 40 03 909 se conocen recubrimientos para bloques de hormigón a base de dispersiones acuosas de polímero, que contienen al menos una cetona aromática como  
45 fotosensibilizador. Mediante el fotosensibilizador se produce una reticulación superficial del recubrimiento. Si bien de este modo pueden evitarse en su mayor parte de las apariciones de eflorescencias indeseadas, sin embargo, los recubrimientos no son estables en el caso de una exposición a la intemperie más larga.

La protección de cuerpos moldeados minerales frente a las eflorescencias descritas anteriormente pudo mejorarse también mediante masas de recubrimiento a base de dispersiones de estireno/acrilato o dispersiones de acrilato  
50 puro del documento EP-A 469 295 y el documento DE-A 195 14 266. Para ello, el documento EP-A 469 295 recomienda el uso de un emulsionante aniónico especial y el documento DE-A 195 14 266 el uso de polímeros que contienen incorporados por polimerización monómeros especiales con grupos sulfonato.

En el documento DE 103 43 726 se divulgan cuerpos moldeados de hormigón recubiertos que se caracterizan por una buena protección contra eflorescencias mediante el uso de una dispersión acuosa de polímero y un  
55 emulsionante aniónico con al menos un grupo fosfato y/o fosfonato.

El documento EP 915 071 divulga recubrimientos a base de copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados que contienen más del 0,2 al 5 % en peso de ácido itacónico. Procedimientos para la conservación de tejas de hormigón con una dispersión acuosa de polímero que contiene un polímero P, que contiene incorporado por

polimerización preferentemente ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico en forma polimerizada por radicales, se divulgan en el documento EP 821 660.

5 El documento WO 2008/152017 divulga un procedimiento de varias etapas para la preparación de una dispersión acuosa de polímero con distribución de tamaño de partícula estrecha, con el uso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, disponiéndose previamente del 0,1 al 10 % en peso de los monómeros polares en una primera etapa.

10 Todos los recubrimientos del estado de la técnica tienen la desventaja de que su absorción de agua es relativamente alta. Esta absorción de agua esconde el riesgo de que los constituyentes de bajo peso molecular del recubrimiento, por ejemplo sustancias tensioactivas, que se emplean con frecuencia en la preparación de preparaciones acuosas, se eliminan en el caso de una exposición a la intemperie más prolongada. La absorción de agua se manifiesta por ejemplo en un comportamiento de blanqueamiento intensificado o una fragilización del recubrimiento. Además, la absorción de agua, debido al hinchamiento que lo acompaña del polímero tiene como consecuencia una disminución de la estabilidad mecánica del recubrimiento y un aumento del deslizamiento superficial, lo que es deseado así mismo por motivos de seguridad. Además, en los recubrimientos que contienen pigmento existe el riesgo de que la impresión de color varíe de manera desventajosa debido a la absorción de agua del recubrimiento.

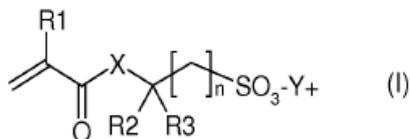
15 La presente invención se basa por lo tanto en el objetivo de proporcionar aglutinantes y aditivos para sustancias minerales y no minerales así como agentes de recubrimiento, en particular para el recubrimiento de madera, vidrio, plásticos, metales, superficies minerales y cuerpos moldeados minerales, tales como tejas de hormigón o tejas de hormigón con slurry, adoquines, recubrimientos de cemento fibroso, recubrimientos bituminosos y aglutinantes para enlucidos de piedra de color, que se caracterizan por una baja absorción de agua y al mismo tiempo también, con la acción más prolongada de humedad, no cambian de manera desventajosa su resistencia y su aspecto visual.

Los recubrimientos según las reivindicaciones se caracterizarán asimismo por un comportamiento de blanqueamiento excelente.

25 Sorprendentemente se descubrió que puede mejorarse la absorción de agua y el aspecto visual de recubrimientos a base de una dispersión acuosa de polímero, cuyo polímero P se encuentra en distribución dispersa, que se caracteriza porque el polímero P de la dispersión acuosa de polímero contiene incorporado por polimerización al menos un monómero polar con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C) en forma polimerizada por radicales, así como que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, pudiendo dosificarse el monómero polar durante el proceso de polimerización con velocidad variable, es decir, no constante, por ejemplo en el sentido de un gradiente de velocidad, a la mezcla de reacción.

30 "Por solubilidad en agua se entiende la propiedad de sustancias de formar soluciones transparentes en agua. Una condición previa son grupos de sal capaces de disociación o un número determinado de grupos hidrófilos que están distribuidos uniformemente por la molécula". (Cita: Thieme Römpf Chemielexikon Online, 2007). La solubilidad en agua de una sustancia puede determinarse añadiendo la sustancia al agua, removiendo y/o agitando, y después de algunos minutos, valorando que se obtiene ya una solución transparente sin turbidez. La expresión "solubilidad en agua" significa por consiguiente la cantidad máxima de una sustancia en agua, que da como resultado precisamente una solución transparente. Dado que la solubilidad en agua depende con frecuencia considerablemente de la temperatura del agua, la expresión "solubilidad en agua" ha de establecerse siempre a una temperatura determinada. En el presente caso, la solubilidad en agua está establecida a 20 °C. Se indica en el presente caso la solubilidad en agua en gramos de la sustancia disuelta en un litro de solución, producida a partir de la sustancia y agua, o abreviado "g/litro".

45 Preferentemente, por la dispersión acuosa de polímero según la reivindicación se entiende una dispersión acuosa de polímero, cuyo polímero P que se encuentra en distribución dispersa contiene incorporado por polimerización al menos un ácido etilénicamente insaturado y/o su base conjugada en forma polimerizada por radicales, caracterizada porque el polímero P de la dispersión acuosa de polímero contiene incorporado por polimerización al menos un monómero de fórmula general I



en la que las variables tienen el siguiente significado:

50 n = de 0 a 2,  
 R1, R2, R3 = independientemente entre sí hidrógeno o grupo metilo,  
 X = O o NH,  
 Y = H, metal alcalino, NH<sub>4</sub>,

- así como al menos un monómero II polimerizable por radicales, que contiene incorporado por polimerización al menos dos grupos COOX (en los que X = H, metal) en forma polimerizada por radicales, que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, en donde al menos uno de los dos monómeros I o II se dosifica durante el proceso de polimerización con velocidad variable, es decir, no constante, por ejemplo en el sentido de un gradiente de velocidad, a la mezcla de reacción, y el procedimiento no es un procedimiento de varias etapas, en el que se dispone previamente del 0,1 al 10 % en peso de los monómeros polares I o II en una primera etapa y en una segunda etapa de polimerización siguiente se añade y polimeriza la cantidad restante de los monómeros polares al medio acuoso de polimerización en condiciones de polimerización.
- Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la dispersión acuosa de polímero según la reivindicación así como a su uso como aglutinante y/o aditivo para sustancias minerales y no minerales así como a su uso en agentes de recubrimiento, en particular para el recubrimiento de madera, vidrio, plásticos, metales, superficies minerales y cuerpos moldeados minerales, tales como tejas de hormigón o tejas de hormigón con slurry, adoquines, recubrimientos de cemento fibroso, recubrimientos bituminosos o como aglutinante para enlucidos de piedra de color.
- Otro objeto de la invención son recubrimientos que contienen la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la invención así como cuerpos moldeados minerales que contienen las dispersiones de acuerdo con la reivindicación.
- Mediante la adición de los monómeros polares con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C) durante el proceso de polimerización, se obtienen aglutinantes y recubrimientos considerablemente mejorados en comparación con aquellos que resultan de dispersiones en las que los monómeros polares se dosifican tal como habitualmente de forma lineal durante la polimerización. En particular, la sensibilidad al agua y la resistencia al blanqueamiento se mejoran en parte claramente mediante el modo de proceder de acuerdo con la invención.
- También mediante la adición de los monómeros I y II solos según el modo de proceder en gradiente, se obtienen recubrimientos considerablemente mejorados para cuerpos moldeados minerales, en particular para tejas de hormigón y tejas de hormigón con slurry.
- Mediante las interacciones ajustadas de manera óptima del recubrimiento acuoso con los iones que se encuentran sobre la superficie de los cuerpos moldeados, en particular iones  $Ca^{2+}$ , se evita por un lado el escurrido, por otro lado la coagulación del agente acuoso de recubrimiento. Sorprendentemente se descubrió que en contraposición a una dosificación lineal, la dosificación descrita de los monómeros auxiliares permite la preparación de dispersiones para recubrimientos transparentes para cuerpos moldeados minerales, en particular tejas de hormigón y tejas de hormigón con slurry, que garantizan una excelente protección contra la eflorescencia con, al mismo tiempo, un excelente comportamiento de blanqueamiento.
- Son conocidas dispersiones acuosas de polímero, cuyo polímero que se encuentra en distribución dispersa contiene incorporado por polimerización al menos un monómero polar con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro en forma polimerizable por radicales.
- Por los monómeros polares con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C) se entiende ejemplo ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, ácidos mono- y difosfónicos y fosfatos y sus amidas por ejemplo:
- ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido acriloxipropiónico, ácido metacriloxipropiónico, ácido vinilacético, itaconato de monometilo, fumarato de monometilo, fumarato de monobutilo, anhídrido de ácido acrílico, anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico,
- ácido acrilamidoglicólico y ácido metacrilamidoglicólico, acrilamida, metacrilamida, e isopropilacrilamida, (met)acrilamidas sustituidas, tales como por ejemplo N,N-dimetilamino(met)acrilato; 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil-1-(met)-acrilato, N-dimetilaminometil(met)acrilamida, N-(4-morfolinometil)(met)acrilamidas, diacetonaacrilamida; metacrilato de acetoacetoxietilo; N-metilol(met)acrilamida, (met)acrilato de poli(óxido de etileno), (met)acrilato de metoxipoli(óxido de etileno), acroleína, metacroleína; N-(2-metacriloxietil)etilenurea, 1-(2-(3-aliloxi-2-hidroxipropilamino)etil)-imidazolidin-2-ona, ureido(met)acrilato, metacrilato de 2-etilenureidoetilo,
- ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), éster (3'-sulfopropílico) de ácido metacrílico, éster (3'-sulfopropílico) de ácido acrílico, éster (2'-sulfoetilico) de ácido metacrílico, ácido 2-sulfónico de metacrilato de etilo, ácido vinilbencenosulfónico, ácido estirenosulfónico,
- ácido vinilfosfónico, fosfatos de éter de alcohol modificados copolimerizables con grupos fosfato- y/o fosfonato, tales como por ejemplo (met)acrilato de fosfoetilo; y sus sales solubles en agua.
- (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilatos de hidroxipropilo; acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de glicidilo, así como N-vinilpirrolidona, vinilimidazol.

Naturalmente, se tienen en cuenta también las sales de metal alcalino o las sales de amonio de los ácidos mencionados anteriormente como posibles monómeros, en particular sus sales de metal sodio y de metal potasio. Naturalmente, pueden usarse según la reivindicación monómeros de tipo ácido, cuya solubilidad en agua es inferior a 50 g/litro (medida a 20 °C), también como sus sales de metal alcalino o sales de amonio, cuando su solubilidad en agua se hace de este modo superior a 50 g/litro (medida a 20 °C).

Monómeros favorables de acuerdo con la reivindicación de fórmula general I son por ejemplo:

- ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS)
- éster (3'-sulfopropílico) de ácido metacrílico
- éster (3'-sulfopropílico) de ácido acrílico
- éster (2'-sulfoetilico) de ácido metacrílico

Monómeros II favorables de acuerdo con la reivindicación son por ejemplo:

- ácido itacónico
- ácido aconítico
- ácido mesacónico

Entre las sales de metal alcalino de los monómeros de fórmula general I son adecuadas en particular las sales de sodio, amonio y de metal potasio.

De manera ventajosa, el polímero P que se encuentra en distribución dispersa de la dispersión acuosa de polímero que va a usarse de acuerdo con la reivindicación contiene, con respecto a su peso, del 0,1 al 5, preferentemente del 0,2 al 2, de manera especialmente preferente del 0,2 al 1,5 y de manera muy especialmente preferente del 0,3 al 1 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I así como del 0,2 al 5, preferentemente del 0,5 al 2, de manera especialmente preferente del 0,5 al 1,5 y de manera muy especialmente preferente del 0,7 al 1,2 % en peso del monómero II.

Convenientemente, la preparación del polímero P que va a usarse de acuerdo con la reivindicación tuvo lugar según el método de la polimerización por radicales, teniéndose en cuenta como comonómeros de los monómeros I y II monómeros que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado, distintos de estos. Como tales son adecuados por ejemplo olefinas tales como etileno, monómeros vinilaromáticos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo, pivalato de vinilo y estearato de vinilo así como los monómeros disponibles en el mercado VEOVA® 9-11 (VEOVA X es un nombre comercial de la empresa Shell y representa éster vinílico de ácidos carboxílicos, que se denominan también ácidos Versatic® X), ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C tales como especialmente éster metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico, terc-butílico y 2-etilhexílico de ácido acrílico y ácido metacrílico, éster dimetílico de ácido maleico o éster n-butílico de ácido maleico, nitrilos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo así como dienos conjugados  $C_{4-8}$  tales como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros mencionados forman, por regla general, los monómeros principales, que, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, reúnen normalmente un porcentaje de al menos el 90 % en peso. Por regla general, estos monómeros presentan en agua, en condiciones normales (25 °C, 1 atm) únicamente una baja solubilidad.

Los monómeros, que en las condiciones mencionadas anteriormente presentan una solubilidad en agua elevada, son por ejemplo ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados y sus amidas tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, asimismo ácido vinilsulfónico y sus sales solubles en agua tales como N-vinilpirrolidona. Naturalmente, se tienen en cuenta también las sales de metal alcalino o la sal de amonio de los ácidos mencionados anteriormente como posibles monómeros, en particular sus sales de metal sodio y de metal potasio. Estos monómeros, que presentan una solubilidad en agua elevada, se incorporan por polimerización normalmente en el polímero P únicamente en cantidades tales que su cantidad, junto con la cantidad de los monómeros que van a incorporarse por polimerización de fórmula general I y II, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, no supera el 10 % en peso, preferentemente el 5 % en peso. Mayores contenidos de estos monómeros reducen, por regla general, la resistencia al agua del recubrimiento conservante de acuerdo con la invención.

Los monómeros, que habitualmente aumentan la resistencia interna de formaciones de película de dispersiones acuosas de polímero, presentan normalmente al menos un enlace epoxi, hidroxilo, N-metilol, carbonilo o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de ello son N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 10 átomos de C así como sus ésteres con alcanoles que presentan de 1 a 4 átomos de C, entre los que se prefieren muy especialmente la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida, monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto

los diésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados entre los que se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados de este tipo son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol así como diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilénbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo. En este contexto, son de particular importancia también los ésteres hidroxialquílicos -C<sub>1-8</sub> del ácido metacrílico y ácido acrílico tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo, metacrilato de ureidoetilo y ácido acrilamidoglicólico. Dado el caso, pueden copolimerizarse también monómeros etilénicamente insaturados, que son derivados de la benzofenona o acetofenona y bajo la acción de radiación electromagnética aumentan la resistencia interna de formaciones de película de dispersiones acuosas de polímero. Con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, los monómeros mencionados anteriormente, que aumentan la resistencia interna, se incorporan por polimerización en la mayoría de los casos en una cantidad de hasta el 10 % en peso, preferentemente hasta el 5 % en peso.

Las formaciones de película de las dispersiones acuosas de polímero resultantes a este respecto presentan, por regla general, una tendencia al ensuciamiento reducida.

Como monómeros activos adicionales pueden copolimerizarse por ejemplo, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, hasta el 5 % en peso, preferentemente hasta el 2 % en peso, de compuestos de organoestaño etilénicamente insaturados, tal como se describen en el documento DE-A 39 01 073. Las formaciones de película resultantes a este respecto tienen propiedades biocidas y muestran por ejemplo un crecimiento reducido de algas.

Composiciones de monómero adecuadas para la preparación de polímeros P de acuerdo con la reivindicación comprenden, además del 0,5 al 5 % en peso de monómeros de fórmula general I y II en general

- del 70 al 99,5 % en peso de éster del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanos que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno o
- del 70 al 99,5 % en peso de estireno y/o butadieno, o
- del 70 al 99,5 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- del 40 al 99,5 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

Son especialmente relevantes en cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polímeros P, composiciones monoméricas que comprenden:

del 90 al 99,5 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanos que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno,

del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero polar con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C).

Asimismo son relevantes polímeros P que contienen la composición monomérica:

del 90 al 99,5 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanos que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno,

del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y

del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus sales de metal alcalino, su sal de amonio y su amida;

Son especialmente relevantes en cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polímeros P, composiciones monoméricas que comprenden:

del 90 al 99,5 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con alcanos que presentan de 1 a 12 átomos de C y/o estireno,

del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y

del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus sales de metal alcalino, su sal de amonio y su amida;

o

- 5 del 90 al 99,5 % en peso de estireno y/o butadieno,  
del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y,  
del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus sales de metal alcalino, su sal de amonio y su amida;
- o
- 10 del 90 al 99,5 % en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno,  
del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y  
del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus sales de metal alcalino, su sal de amonio y su amida;
- o
- 15 del 90 al 99,5 % en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno,  
del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y  
del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C, sus sales de metal alcalino, su sal de amonio y su amida.

Como composición monomérica adecuada adicional para el polímero P, se tiene en cuenta una composición monomérica que comprende

- 20 del 90 al 99,5 % en peso de al menos un monómero del grupo que comprende ésteres del ácido acrílico con alcoholes que presentan de 1 a 8 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico con alcoholes que presentan de 1 a 8 átomos de C, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-cloroestireno y viniltoluenos,  
del 0,1 al 5 % en peso de al menos un monómero de fórmula general I y/o II y  
25 del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, las sales de metal alcalino de estos ácidos, las sales de amonio de estos ácidos, acrilamida y metacrilamida.

Entre estas composiciones monoméricas se prefieren aquellas que no comprenden ningún monómero vinilaromático.

- 30 De acuerdo con Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim (1980) pág. 17/18, a partir de una dispersión acuosa de polímero tiene lugar entonces una formación orientada a la aplicación de una película de polímero, cuando la denominada temperatura de formación de película mínima de la dispersión acuosa de polímero se encuentra por debajo de la temperatura de aplicación. Puede influirse en temperatura de formación de película mínima de una dispersión acuosa de polímero de manera en sí conocida por el experto por ejemplo por que se añade a la dispersión acuosa de polímero los denominados plastificantes exteriores poco volátiles tales como por ejemplo ésteres del ácido ftálico y/o coadyuvantes filmógenos muy volátiles, tales como disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición, resultando especialmente ventajosa una combinación de plastificantes exteriores poco solubles en agua a 25 °C y coadyuvantes filmógenos muy solubles en agua a 25 °C para la formación de películas. Como coadyuvantes de formación de películas relativamente muy volátiles se tienen en cuenta, entre otros: etilenglicol, 1,2-propanodiol, glicerol y otros polialcoholes alifáticos, etilenglicolmonoetil éter, etilenglicolmonobutil éter, etilenglicolhexil éter, dietilenglicolmonometil éter, dietilenglicolmonopropil éter, dietilenglicolmonobutil éter, dipropilenglicolmetil éter, dipropilenglicol-n-butil éter, propilenglicol-t-butil éter, tripropilenglicolmetil éter y otros glicol éteres alifáticos, acetato de etilenglicolmonoetil éter, acetato de dietilenglicolmonobutil éter, acetato de propilenglicolmonometil éter y otros ésteres de glicol éteres alifáticos, éster diisobutílico de ácido adípico, éster diisobutílico de ácido succínico, éster diisobutílico de ácido glutárico, éster diisobutílico de ácido maleico y otros diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos y gasolina de comprobación.

- Como plastificantes exteriores poco volátiles se tienen en cuenta, entre otros: ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo y otros ésteres del ácido ftálico, monoisobutirato de 2,2,2-trimetil-1,3-pentanodiol, m-cresol propoxilado con un grado de propoxilación promedio en número de 6, p-cresol propoxilado con un grado de propoxilación promedio en número de 6 así como mezclas de estos dos éteres de oligo(propilenglicol)-cresol, éteres de oligo(propilenglicol)-cresol con un grado de propoxilación promedio en número de 3, éteres de oligo(propilenglicol)-cresol con grado de propoxilación promedio en número de 12 así como oligo(propilenglicol)fenil éter y oligo(propilenglicol)-alquilfenil éter con un grado de propoxilación promedio en número de 3 a 12, glicol éteres aromáticos, éster etílico de ácido p-toluenosulfónico, ésteres alquílicos de ácidos sulfónicos aromáticos, fosfato de tributoxietilo, fosfato de tri-n-butilo y otros ésteres de ácido fosfórico.

Naturalmente, el paso de los coadyuvantes filmógenos a los plastificantes externos es fluido.

Preferentemente, se emplea sin embargo el principio de la plastificación interior (que naturalmente también puede

emplearse en combinación con plastificación exterior). Es decir, dentro de la trama expuesta anteriormente de posibles composiciones monoméricas este último se selecciona de modo que la temperatura de transición vítrea estática del polímero P corresponda esencialmente a la temperatura de formación de película mínima requerida. Por temperatura de transición vítrea estática  $T_g$  se entiende en este caso la temperatura de punto medio según la norma ASTM D 3418-82, determinada mediante termografía diferencial DSC (véase también Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim (1992), pág. 169 y Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), pág. 125-134).

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

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

donde  $X^1, X^2, \dots, X^n$  significan fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  las temperaturas de transición vítrea estáticas de los polímeros formados en cada caso solo a partir de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea estáticas de estos homopolímeros de los monómeros en su mayor parte etilénicamente insaturados son conocidas (o pueden determinarse experimentalmente de forma sencilla de manera en sí conocida) y se exponen por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed., J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim (1992), pág. 169. A través de la temperatura de transición vítrea estática puede influirse, de manera en sí conocida por el experto, también en la resistencia a la congelación-descongelación de los recubrimientos conservantes de acuerdo con la invención.

Preferentemente, la temperatura de transición vítrea estática de las formaciones de película de las dispersiones acuosas de los polímeros P que van a usarse de acuerdo con la reivindicación asciende a de -10 a +60 °C, de manera especialmente preferente de -5 a +40 °C y de manera muy especialmente preferente de 0 a 30 °C. De manera correspondiente, la composición monomérica del polímero P que va a usarse de acuerdo con la reivindicación comprende ventajosamente

del 40 al 60 % en peso	de metacrilato de metilo
del 40 al 60 % en peso	de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo (monómeros b),
del 0,2 al 5 % en peso	de al menos un monómero de fórmula general I y
del 0,2 al 5 % en peso	de al menos un monómero II del grupo que comprende

ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, las sales de metal alcalino de estos ácidos, las sales de amonio de estos ácidos, acrilamida y metacrilamida.

Convenientemente, la preparación del polímero P tiene lugar a partir de los monómeros que presentan al menos un grupo monoetilénicamente insaturado según el método de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, es decir, por regla general, en presencia de iniciadores de polímero por radicales así como de agentes de dispersión directamente en la distribución dispersa en el medio acuoso (aunque en el caso de la dispersión acuosa del polímero P que va a usarse conjuntamente de acuerdo con la invención pueda tratarse también de una dispersión secundaria; la preparación de dispersiones secundarias se describe por ejemplo en el documento EP-A 320 865).

Este modo de preparación se ha descrito previamente repetidas veces y es por lo tanto suficientemente conocido por el experto en la materia (véase por ejemplo Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, pág. 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, pág. 35 y (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, página 246 y siguientes, capítulo 5 (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, pág. 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)).

El tamaño de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa de polímero, es decir su diámetro, se determina de manera en sí conocida por el experto en la materia en particular por el tipo y la cantidad de agente de dispersión empleado. Por regla general un diámetro de partícula de polímero decreciente va acompañado de una cantidad de agente de dispersión creciente. Habitualmente, los diámetros de las partículas de polímero dispersadas se encuentran en el intervalo de 10 a 5000 nm, con frecuencia principalmente en el intervalo de 10 a 1000 nm.

Ventajosamente, el diámetro promedio en número de la dispersión acuosa de polímero que va a usarse en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención asciende a de 50 a 400 nm, preferentemente de 80 a 300 nm y de manera especialmente preferente de 100 a 250 nm.

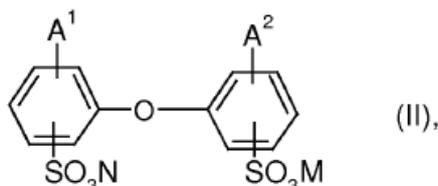
Para la reducción de la viscosidad de una dispersión de polímero es ventajoso cuando la distribución de frecuencia de los diámetros de partícula de polímero es multimodal, es decir presenta más de un máximo. Preferentemente, el número de máximos asciende a 2, 3 o 4 (determinado por medio de fraccionamiento hidrodinámico capilar (CHDF)

de acuerdo con J. of Colloid and Interface Science, Vol. 135, pág. 165-177 (1990)).

Como agentes de dispersión se tienen en cuenta tanto los coloides protectores empleados habitualmente para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales como emulsionantes.

5 Coloides protectores adecuados son por ejemplo copolímeros que contienen poli(alcoholes vinílicos), derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Una descripción detallada de coloides protectores más adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Naturalmente, pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Preferentemente, como agentes de dispersión se emplean exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran habitualmente por debajo de 2000, con frecuencia por debajo de 1000. Estos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que, en caso de duda, puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Esto mismo es válido también para emulsionantes catiónicos, aunque los emulsionantes aniónicos y catiónicos son en la mayoría de los casos incompatibles entre sí. Emulsionantes comunes son por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 100, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), alcoholes etoxilados (grado de OE: de 3 a 100, resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>), así como sales de metal alcalino y sales de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico o ésteres de ácido fosfórico simples de alcoholes etoxilados (grado de OE: de 1 a 70, resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 100, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>). Otros emulsionantes adecuados tales como ésteres de ácido sulfosuccínico se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Han resultado ser sustancias tensioactivas adecuadas asimismo compuestos de fórmula general II



25 en la que A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> significan hidrógeno o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y no son al mismo tiempo hidrógeno, y N y M pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula II, A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno, y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> ambos al mismo tiempo hidrógeno. N y M son preferentemente sodio, potasio o iones amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajoso compuestos II en los que N y M son sodio, A<sup>1</sup> es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y A<sup>2</sup> es hidrógeno o A<sup>1</sup>. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company), Dowfax® 3B2 y Dowfax® 8390. Preferentemente, los compuestos II se emplean como agente de dispersión en el procedimiento de acuerdo con la invención por sí solos y de manera especialmente preferente en mezcla con alcoholes grasos etoxilados y/u oxoalcoholes (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). Los compuestos II son en general conocidos, por ejemplo por el documento US-A 4.269,749, y se encuentran comercialmente disponibles.

35 Junto a los emulsionantes aniónicos mencionados, pueden usarse también emulsionantes no iónicos. Emulsionantes no iónicos adecuados son emulsionantes aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), así como copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Se prefieren etoxilatos de alcanos de cadena larga (resto alquilo: C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, grado de etoxilación medio: de 3 a 50) y entre ello se prefieren especialmente aquellos a base de oxoalcoholes y alcoholes nativos con un resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado y un grado de etoxilación de 8 a 50. Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos, en particular emulsionantes de fórmula general II, o combinaciones de al menos un emulsionante aniónico y uno no iónico. El peso molecular de los polímeros puede ajustarse mediante adición de pequeñas cantidades, por regla general hasta el 2 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse, de una o varias sustancias que regulan el peso molecular, por ejemplo tiocompuestos orgánicos, silanos, alcoholes alílicos o aldehídos.

Además del modo de preparación sin semilla, para el ajuste de un tamaño de partícula de polímero definido, la polimerización en emulsión puede tener lugar según el procedimiento de látex de semilla o en presencia de látex de semilla producido *in situ*.

Los procedimientos para ello son conocidos y pueden encontrarse en el estado de la técnica (véase el documento EP-B 40419 así como "Enciclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 1966, pág. 847).

- En una forma de realización de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo en presencia del 0,01 al 3 % en peso y en particular del 0,05 al 1,5 % en peso de un látex de semilla (contenido en sólidos del látex de semilla, con respecto a la cantidad de monómero total), preferentemente con látex de semilla dispuesto previamente (semilla de recipiente). El látex presenta por regla general un tamaño de partícula promedio en peso de 10 a 400 nm, preferentemente de 20 a 120 nm y en particular de 20 a 50 nm. Sus monómeros constituyentes son por ejemplo estireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos, pudiendo contener incorporados por polimerización el látex de semilla, en menor medida, también monómeros tales como, por ejemplo ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus amidas, preferentemente menos del 10 % en peso, con respecto al peso total de las partículas de polímero en el látex de semilla.
- La presión de polimerización y temperatura de polimerización son de una menor importancia. En general se trabaja a temperaturas entre temperatura ambiente y 120 °C, preferentemente a temperaturas de 40 a 110 °C, preferentemente entre 50 y 100 °C. La aplicación de presión elevada o reducida es posible, de modo que la temperatura de polimerización puede superar también 100 °C y ascender hasta 130 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros muy volátiles tales como etileno, butadieno o cloruro de vinilo a presión elevada.
- A continuación de la verdadera reacción de polimerización es necesario dado el caso, configurar las dispersiones acuosas de polímero según la reivindicación principalmente libres de osmóforos, tales como los monómeros restantes y otros constituyentes volátiles orgánicos. Esto puede conseguirse de manera en sí conocida físicamente mediante separación destilativa (en particular a través de destilación de vapor de agua) o mediante arrastre con un gas inerte. La disminución de los monómeros restantes puede tener lugar además químicamente mediante polimerización por radicales posterior, en particular bajo la acción de sistemas de iniciador redox, tal como se exponen por ejemplo en el documento DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 51 8 así como en el documento DE-A 44 35 422. Preferentemente, la polimerización posterior se lleva a cabo con un sistema de iniciador redox de al menos un peróxido orgánico y un sulfito orgánico.
- De esta manera se encuentran accesibles dispersiones de polímero con contenidos en polímero hasta el 80 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión. Para la preparación de las preparaciones que se emplean de acuerdo con la invención se emplean, por motivos prácticos, preferentemente dispersiones con contenidos en polímero en el intervalo del 30 al 70 % en peso, en particular del 40 al 65 % en peso.
- Las preparaciones que se emplean de acuerdo con la invención pueden configurarse aleatoriamente, es decir en forma de soluciones o dispersiones de los copolímeros P. Como medio de disolución o medio de dispersión se usan preferentemente disolventes acuosos, es decir agua o mezclas de agua y un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo un alcohol C1-C4, tal como metanol, etanol, n- o iso-propanol, n-, iso- o terc-butanol, glicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetrahidrofurano, u otros.
- Preferentemente, se emplean los copolímeros P de acuerdo con la reivindicación en forma de preparaciones acuosas, que no contienen más del 50 % en peso, en particular no más del 20 % en peso y en especial no más del 10 % en peso, con respecto al peso total de la preparación, de disolventes miscibles con agua. De manera muy especialmente preferente, las preparaciones de acuerdo con la invención, además de agua y aparte de anticongelantes habituales y coadyuvantes filmógenos, no contienen ningún disolvente orgánico. En estas preparaciones, los copolímeros P se encuentran por regla general en forma de dispersiones acuosas.
- Las soluciones o dispersiones de los copolímeros P pueden usarse de acuerdo con la invención como tal. Las preparaciones contienen sin embargo por regla general del 0,1 al 30 % en peso de coadyuvantes habituales. Asimismo, las preparaciones acuosas contienen, siempre que la preparación de los copolímeros P haya tenido lugar mediante polimerización en emulsión acuosa, por radicales, también las sustancias tensioactivas, empleadas para este fin, tales como emulsionantes y/o coloides protectores.
- Coadyuvantes habituales son por ejemplo humectantes, fungicidas, antiespumantes, espesantes, anticongelantes, promotores de nivelación, plastificantes y coadyuvantes filmógenos. Coadyuvantes filmógenos adecuados son por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol, sus hemiéteres con alcoholes C1-C4, por ejemplo dietilenglicolmonoetil éter, -monobutil éter, propilenglicolmonofenil éter, propilenglicolmonopropil éter, -monobutil éter, dipropilenglicolmonopropil éter, -monobutil éter, sus acetatos de éter, tales como acetato de dietilenglicolmonoetil éter y acetato de dietilenglicolmonobutil éter, acetato de propilenglicolmonopropil éter y acetato de propilenglicolmonobutil éter, acetato de dipropilenglicol-n-butil éter, asimismo ésteres alquílicos de ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo Texanol® de Eastman Kodak, o sus mezclas técnicas, por ejemplo Lusolvan® FBH de BASF AG (mezclas de ésteres di-n-butílicos del ácido succínico, glutárico y adípico). Como plastificantes se tienen en cuenta todos los plastificantes habituales, adecuados para dispersiones, por ejemplo oligo(propilenglicol)alquilfenil éteres, tal como pueden obtenerse en el mercado por ejemplo como Plastilit® 3060 de BASF AG.
- Asimismo, las preparaciones acuosas que se emplean de acuerdo con la invención, pueden contener también materiales de relleno y/o pigmentos inorgánicos. Pigmentos típicos son por ejemplo dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc o litopones (sulfuro de zinc + sulfato de bario). Con fines decorativos, las preparaciones pueden contener también pigmentos de color, por ejemplo 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 parisino o verde de Schweinfurt. Los materiales de relleno adecuados comprenden aluminosilicatos, tales como feldespatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metal alcalinotérreo, tales como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metal alcalinotérreo, tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc.

Asimismo, las preparaciones acuosas que se emplean de acuerdo con la invención, pueden contener también aditivos de reticulación. Los aditivos de este tipo pueden ser: cetonas aromáticas, por ejemplo alquilfenilcetonas, que dado el caso presentan, en el anillo de fenilo, uno o varios sustituyentes, o benzofenona y benzofenonas sustituidas como fotoiniciadores. Fotoiniciadores adecuados para este fin son conocidos por ejemplo por el documento DE-A 38 27 975 y el documento EP-A 417 568. Compuestos de acción reticulante adecuados son también compuestos solubles en agua con al menos dos grupos amino, por ejemplo dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos de acuerdo con el documento DE-A 39 01 073, cuando el copolímero P contiene incorporados por polimerización monómeros que contienen grupos carbonilo.

Por los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se entienden por ejemplo barnices transparentes, pinturas tales como agentes de extensión tales como pinturas, revoques o recubrimientos.

En una forma de realización preferida de la presente invención, las preparaciones acuosas se emplean en forma de un barniz transparente. Estas contienen entonces, por regla general, con respecto a su peso total, del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 55 % en peso de al menos un copolímero P y del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso de coadyuvantes habituales, en particular antiespumantes y/o coadyuvantes filmógenos.

En otra forma de realización de la presente invención, las preparaciones acuosas se emplean en forma de preparaciones que contienen pigmentos y/o materiales de relleno. En este caso, el contenido total en copolímero P en la preparación acuosa se encuentra en el intervalo del 10 al 60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 20 al 40 % en peso, el contenido en coadyuvantes se encuentra en el intervalo del 0,1 al 30 % en peso y preferentemente en el intervalo del 0,5 al 10 % en peso y el contenido en materiales de relleno y/o pigmentos en el intervalo del 10 al 60 % en peso y en particular del 15 al 40 % en peso. La cantidad de pigmentos y/o materiales de relleno se encuentra en general entre 50 y 450 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de copolímero P en la preparación acuosa. Asimismo, las preparaciones que contienen pigmento contendrán, junto a los coadyuvantes filmógenos y los antiespumantes preferentemente también un agente de dispersión o humectante.

Los barnices transparentes y pinturas pigmentadas de acuerdo con la invención pueden contener otros coadyuvantes habituales, tales como por ejemplo humectantes, conservantes de recipiente y de película, espesantes, antiespumantes, promotores de nivelación y anticongelantes en las cantidades en sí habituales.

Por regla general, la cantidad de agente de dispersión empleado asciende a del 0,5 al 6, preferentemente del 1 al 3 % en peso con respecto a la cantidad de los monómeros que van a polimerizarse por radicales.

Como iniciadores de polimerización por radicales se tienen en cuenta todos aquellos que pueden desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. A este respecto, puede tratarse tanto de peróxidos, por ejemplo peroxidisulfatos de metal alcalino, como de azocompuestos. Con frecuencia, se usan sistemas combinados, que están compuestos por al menos un agente de reducción orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo y la sal de metal sodio del ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico, y sistemas multicombinados, que contienen además una pequeña cantidad de un compuesto de metal soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede presentarse en varios estados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peróxido de hidrógeno, empleándose, en lugar de ácido ascórbico también con frecuencia la sal de metal sodio del ácido hidroximetanosulfínico, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o disulfito de metal sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno hidroperóxido de terc-butilo o peroxidisulfatos de metal alcalino y/o peroxidisulfato de amonio. En lugar de una sal de hierro(II), se usa con frecuencia una combinación de sales de Fe/V solubles en agua. Preferentemente, la cantidad de los sistemas de iniciador de radicales empleados, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, asciende a del 0,1 al 2 % en peso.

Para influir en el peso molecular, pueden usarse conjuntamente naturalmente compuestos que regulan el peso molecular tales como mercaptanos, por ejemplo mercaptoetanol o ésteres de ácido tioglicólico, en el marco de la polimerización.

El medio de polimerización puede componerse tanto solo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa solamente agua.

Por el modo de proceder en gradiente, en el sentido de la presente invención, se entiende una polimerización en emulsión, en la que se dosifican uno o varios monómeros con velocidad no constante. Por motivos de capacidad de manipulación de los aparatos sencilla, en los experimentos que se describen en este caso, las velocidades no se variaron de manera continua (= "gradiente puro"), sino de manera escalonada (= gradiente interpolado) (en el sentido matemático, por lo tanto, la representación de la velocidad de dosificación frente al tiempo representa una

función discontinua). En cambio, en principio pueden llevarse a cabo también cambios de velocidad continuos sin un gran gasto adicional.

Preferentemente, la realización de la polimerización en emulsión acuosa por radicales para la preparación de los polímeros P tiene lugar según el procedimiento de alimentación, es decir la parte predominante de los monómeros se suministra de manera continua al recipiente de polimerización conforme haya tenido lugar la conversión de polimerización. Preferentemente, el suministro de los monómeros tiene lugar a este respecto como suministro de emulsión. Es decir, a partir de la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, una parte del agua así como una parte de los emulsionantes que van a usarse conjuntamente, se forma una emulsión acuosa que se suministra de manera continua al recipiente de polimerización conforme al consumo de monómero (procedimiento de alimentación de emulsión).

Adicionalmente, en paralelo a esto puede usarse un segundo recipiente de alimentación. El segundo recipiente de alimentación puede contener una parte de los monómeros usados para la polimerización en emulsión en forma emulsionada, en forma pura o en forma disuelta. En caso de que en este segundo recipiente de alimentación se use una emulsión, pueden usarse allí, dado el caso, emulsionantes. Los emulsionantes o disolventes adecuados corresponden a aquellos de la primera alimentación. Preferentemente se usa agua. Preferentemente, la segunda alimentación contiene al menos un monómero hidrófilo en forma emulsionada, disuelta o pura. De manera especialmente preferente, contiene al menos un monómero hidrófilo en forma disuelta.

El contenido del segundo recipiente de alimentación puede suministrarse independientemente del primero al recipiente de reactor. Esto permite una dosificación de los constituyentes contenidos en la segunda alimentación con diferentes tasas de dosificación con respecto a la primera alimentación. En principio, la velocidad de dosificación de ambas alimentaciones para cada punto de tiempo de la polimerización puede seleccionarse de forma libre independientemente entre sí. Esto implica también interrupciones de alimentación. Preferentemente, el contenido de la primera alimentación se suministra al recipiente de reactor de manera lineal, es decir con tasa de dosificación constante a lo largo de la duración de polimerización seleccionada. Preferentemente, el contenido de la segunda alimentación dentro de la duración de polimerización seleccionada se suministra al reactor de manera no lineal, es decir con tasa de dosificación no constante. Esto implica cualquier perfil de velocidad de dosificación concebible, inclusive interrupciones de alimentación, gradientes de alimentación puros (= cambio constante de la velocidad de dosificación), gradiente escalonado (= cambio repentino de la velocidad de dosificación), desplazamiento de la dosificación a determinados intervalos de tiempo de la polimerización, etc. Como alternativa a la segunda alimentación separada, pueden realizarse gradientes puros también con técnicas tales como "Power-Feeding". Para ello se dosifican los constituyentes, que van a dosificarse con tasa no constante, a la verdadera alimentación con tasa constante o variable, mientras que esta verdadera alimentación se dosifica al mismo tiempo con tasa constante o variable al proceso de reacción. Mediante esta disposición se modifica la composición de la alimentación en función del tiempo, lo que corresponde a una dosificación de los constituyentes deseados con tasa no constante. Determinados perfiles de dosificación, tales como por ejemplo interrupciones, no son sin embargo posibles con esta disposición de aparatos. Por lo tanto, en el contexto de la invención, por motivos de flexibilidad, se prefiere el procedimiento con segunda alimentación separada y controlable por separado.

La manera en la que se añade el sistema de iniciador de radicales en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales de acuerdo con la invención al recipiente de polimerización, es más bien de una importancia secundaria en cuanto al éxito del procedimiento de acuerdo con la invención. El sistema de iniciador puede disponerse previamente tanto por completo en el recipiente de polimerización, como conforme a su consumo, añadirse de manera continua o de manera escalonada en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En detalle, esto depende de manera en sí conocida por el experto medio en la materia tanto de la naturaleza química del sistema de iniciador como de la temperatura de polimerización.

Preferentemente, el procedimiento de alimentación de emulsión se lleva a cabo tal como sigue. En el recipiente de polimerización se disponen previamente del 10 al 50 % en peso del agua que va a usarse en total así como del 0 al 50 % en peso del agente de dispersión que va a usarse en total y se calienta hasta la temperatura de polimerización deseada. Puede disponerse previamente también una parte de los monómeros. A partir de la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse con un perfil de velocidad A, la cantidad restante del agente de dispersión y del 10 al 50 % en peso del agua que va a usarse en total se genera una emulsión monomérica, que forma una alimentación 1. La cantidad total del iniciador de polimerización que va a usarse se disuelve en del 1 al 20 % en peso del agua que va a usarse en total. Esta solución forma una alimentación 2. Adicionalmente, aquellos monómeros en forma pura, disuelta o emulsionada en agua forman una alimentación separada 3, que se dosificará con un perfil de velocidad B, que es independiente del perfil de velocidad A. A continuación se añade al recipiente calentado hasta la temperatura de polimerización del 1 al 10 % en peso de la alimentación 1 y/o del 1 al 10 % en peso de la alimentación 3 así como del 1 al 10 % en peso de la alimentación 2 y se polimeriza la mezcla resultante en este caso hasta una conversión de los monómeros contenidos de al menos el 80 % en moles, preferentemente de al menos el 90 % en moles. A continuación se suministran las cantidades restantes de las alimentaciones 1, 2 y 3 manteniendo la polimerización (conforme a la conversión de polimerización) de forma espacialmente separada. Preferentemente, la dosificación de las alimentaciones 1 y 2 tiene lugar de manera continua, es decir con velocidad de dosificación constante, mientras que la dosificación de la alimentación 3 tiene lugar con velocidad no constante. Dado el caso, se polimeriza posteriormente también a continuación hasta la compleción de la conversión de

polimerización.

De manera muy especialmente preferente, el procedimiento de polimerización en emulsión se lleva a cabo de modo que el recipiente comprende adicionalmente al menos una cantidad parcial de la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse en total de fórmula general I y/o II y solo también la cantidad restante de la cantidad total de los monómeros de fórmula general I y/o II participa en la alimentación de emulsión 1 y/o en la alimentación separada 3.

Ventajosamente, esta cantidad dispuesta previamente de los monómeros de fórmula general I asciende a del 5 al 100 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso y de manera especialmente preferente del 40 al 80 % en peso de la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse en total de fórmula general I. Las dispersiones acuosas de polímero que van a usarse de acuerdo con la invención, resultantes en el marco de este modo de proceder, se caracterizan por una estabilidad elevada de la distribución dispersa de las partículas de polímero.

Asimismo, a través de la cantidad incorporada por polimerización así como a través de la distribución de los monómeros de fórmula general I entre recipiente y alimentación, puede influirse de manera dirigida en la resistencia al flujo de la dispersión acuosa de polímero resultante de manera sencilla en un amplio marco (un bajo porcentaje de cantidades dispuesto previamente debido a una menor resistencia de flujo, un porcentaje de cantidades dispuesto previamente elevado correspondientemente a una resistencia de flujo elevada). En el caso de un contenido en volumen de sólidos de la dispersión acuosa de polímero resultante del 50 % en volumen, pueden ajustarse de manera dirigida por ejemplo viscosidades dinámicas de 20 a 1000 mPas (medidas a una velocidad de cizalladura de  $250 \text{ sec}^{-1}$  así como  $25 \text{ °C}$  y 1 atm según la norma DIN 53019).

Un iniciador de polimerización preferido en el procedimiento de alimentación es peroxodisulfato de sodio y la temperatura de polimerización asciende preferentemente a de  $75$  a  $95 \text{ °C}$ . Por regla general, la polimerización tiene lugar bajo atmósfera de gas inerte.

Preferentemente, la preparación del polímero P de acuerdo con la invención tiene lugar según el método de polimerización en emulsión acuosa por radicales a un valor de pH del medio de dispersión acuoso entre 1,5 y 9. Mediante adición de hidróxido de metal alcalino y/o amoníaco en o después del final de la polimerización se ajusta a continuación un valor de pH del medio de dispersión acuoso de 6 a 10, preferentemente de 7 a 9. El valor de pH elevado de tal manera del medio de dispersión acuoso da como resultado habitualmente una mejor estabilidad en almacenamiento de la dispersión acuosa de polímero y es adecuado de manera particular para la conservación de acuerdo con la invención. El contenido en sólidos de las dispersiones acuosas de polímero que van a emplearse en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra habitualmente en del 20 al 70 % en peso, preferentemente entre el 40 y el 60 % en peso.

Para las diferentes aplicaciones de acuerdo con la invención, se prefieren las siguientes variantes de procedimiento y parámetros de procedimiento:

Recubrimientos bituminosos

35 Perfil de dosificación favorable: gradientes decrecientes, es decir con velocidad de dosificación decreciente a lo largo del transcurso de la polimerización  
Contenido en sólidos preferido del aglutinante: 40 - 50%  
Valor de pH preferido: 6,5 - 8  
Tamaño de partícula preferido: 70-150 nm (HPPS)

40 Temperatura de transición vítrea preferida del aglutinante: de  $10$  a  $30 \text{ °C}$   
Aglutinante para enlucidos de piedra de color  
Perfil de dosificación favorable: gradientes crecientes, es decir con velocidad de dosificación creciente durante el transcurso de la polimerización  
Contenido en sólidos preferido del aglutinante: 45 - 55%

45 Valor de pH preferido: 6,5 - 8  
Tamaño de partícula preferido: 80 - 200 nm (HPPS)  
Temperatura de transición vítrea preferida del aglutinante: de  $0$  a  $25 \text{ °C}$

La dispersión acuosa del polímero P puede emplearse en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención tanto por sí sola, como dotada de aditivos para la conservación de un cuerpo moldeado mineral. Los aditivos de este tipo pueden ser: una cetona aromática tal como benzofenona de acuerdo con el documento DE-A 38 27 975 como fotoiniciador para el fin de una reticulación bajo la acción de radiación electromagnética, o una dihidrazida soluble en agua, de acuerdo con el documento DE-A 39 01 073, cuando el polímero P contiene incorporados por polimerización monómeros que presentan grupos carbonilo.

Con especial frecuencia, se emplea la dispersión acuosa del polímero P en forma pigmentada para la conservación. Pigmentos típicos son por ejemplo dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc o litopones (sulfuro de zinc + sulfato de bario). Para fines decorativos, las preparaciones pueden contener también pigmentos coloreados, por ejemplo 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 parisino o verde de

Schweinfurt.

Asimismo, como pigmentos (a menudo denominados también materiales de relleno) se tienen en cuenta por ejemplo sulfato de bario, talco, mica, carbonato de calcio, dolomita, harina de cuarzo y mezclas de los mismos. Los pigmentos pueden añadirse a la dispersión acuosa del polímero P hasta justo por debajo de la concentración volumétrica de pigmento crítica. Preferentemente, su porcentaje en volumen asciende, con respecto a la composición total que va a emplearse de acuerdo con la invención, a del 15 al 45 % en volumen. Además, la dispersión acuosa del polímero P para el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener otros coadyuvantes tales como por ejemplo humectantes, fungicidas, antiespumantes, espesantes, anticongelantes y promotores de nivelación en las cantidades en sí habituales.

10 Habitualmente, la cantidad de aplicación de la preparación acuosa de polímero que va a aplicarse para la conservación asciende a de 100 a 700 g/m<sup>2</sup> (calculado en húmedo). La aplicación puede tener lugar de manera en sí conocida mediante pulverización, aplicación con espátula, aplicación con rasqueta, aplicación con rodillo o vertido. Es esencial que el procedimiento de acuerdo con la invención pueda emplearse tanto en cuerpos moldeados minerales ya endurecidos como en recién precisamente recién preparados ("verdes"). Es adecuado en particular para la conservación de cuerpos moldeados minerales, que contienen cemento como aglutinante mineral (denominados ladrillos de hormigón). De manera especialmente ventajosa, se impiden eflorescencias sobre tejas de hormigón. Estas últimas se producen a partir de morteros de cemento, cuya consistencia permite la conformación definitiva. Su endurecimiento tiene lugar en la mayoría de los casos a temperaturas entre 40 y 80 °C. Las tejas de hormigón se recubren después de la conformación (por ejemplo por medio de extrusión), pero por regla general antes del endurecimiento, superficialmente con una composición acuosa que va a emplearse de acuerdo con la invención y entonces se almacenan durante 6 a 12 h en cámaras de curado, en las que reinan habitualmente las temperaturas mencionadas anteriormente. En este tiempo se endurece y al mismo tiempo se filma al mismo tiempo la masa de recubrimiento para dar una película conservante. En ocasiones se efectúa una aplicación adicional con masa de recubrimiento después del endurecimiento con posterior secado.

## 25 Ejemplos

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1

30 En un recipiente de polimerización se dispusieron previamente 400 g de agua desionizada, 1,4 g de ácido itacónico y 6,22 g de solución de emulsionante 1 y se calentó hasta 85 °C. En un recipiente de alimentación 1 se preparó una emulsión a partir de

	158 g	de agua desionizada
	9 g	de solución de emulsionante 1
	37 g	de solución de emulsionante 2
35	413 g	de metacrilato de metilo
	287 g	de acrilato de n-butilo
	70 g	de solución al 20 % en peso de IS
	7 g	de solución al 50 % en peso de acrilamida en agua

40 En un segundo recipiente de alimentación 2 se preparó una solución de 1,4 g de peroxodisulfato de sodio en 75 g de agua. A continuación se añadieron, manteniendo 85 °C, sucesivamente en una porción 49 g de alimentación 1 y 7,6 g de alimentación 2 al recipiente y se dejó reaccionar 30 min.

A continuación se añadieron, a través de alimentaciones separadas espacialmente que comenzaron al mismo tiempo, las cantidades restantes de alimentación 1 en el plazo de 3 h y de alimentación 2 en el plazo de 3,5 h manteniendo 85 °C al recipiente de polimerización. Tras finalizar la alimentación 2 se dejó polimerizar posteriormente durante 1 h, se enfrió hasta 25 °C y se neutralizó con hidróxido de sodio (pH = aproximadamente 8).

45 El contenido en sólidos de las dispersiones era de aproximadamente el 49%.

Solución de emulsionante 1:

Solución acuosa al 45 % en peso de una sustancia activa habitual en mercado como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical) (mezcla de sal de sodio de ácido mono- y didodecilsulfónico)

Solución de emulsionante 2:

50 solución acuosa al 15 % en peso de la sal de sodio de un sulfato de alquilo C<sub>12</sub>

Ejemplo comparativo 2

Tal como el ejemplo comparativo 1 pero en la alimentación 1 adicionalmente

7,5 g de solución al 50 % en peso de la sal de sodio de ácido 2-acrilamidopropanosulfónico

Ejemplo comparativo 3

En un recipiente de polimerización equipado con equipo de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron previamente:

- 5            recipiente:    305,1 g        de agua  
                          19,7 g        de solución acuosa al 20% de Sal de sodio de ácido dodecibencilsulfónico  
                          38,6 g        de alimentación 1  
                          16,6 g        de alimentación 2  
                          5,9 g         de peroxodisulfato de sodio (7%)

10 y se calienta con agitación (150 rpm) hasta 90 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura, las cantidades parciales de la alimentación 1 en 2 min y de la alimentación 2 en 1 min y se agitó durante 15 min. A continuación se dosificaron la alimentación 1 y 2 en 3 h.

- 15            Alimentación 1: 557,7 g    de agua  
                          19,7 g        de solución acuosa al 20% de polietoxilato de alcohol graso C<sub>16-18</sub>  
                          13,1 g        de solución acuosa al 45% de sal de sodio de dodecildifenil éter- ácido disulfónico  
                          1,2 g         de amoniaco (25%)  
                          15 g         de ácido acrílico  
                          25 g         acrilamida (50%)  
                          477,7 g      de metacrilato de metilo  
 20            Alimentación 2: 479,5 g    de acrilato de n-butilo  
                          11,0 g        de peroxodisulfato de sodio (7%)

25 La alimentación 1 se lavó con 21,6 g de agua. Se agitó posteriormente durante 15 min, se añadieron en 15 min 3,5 g de amoniaco (25%) en 16,7 g de agua así como 8,6 g de agua de lavado, se agitó durante 5 min y se enfrió en el plazo de 10 min desde 90 °C hasta 80 °C. En 1 h se dosificaron 5,9 g de hidroperóxido de *tert*-butilo (10%) y 7,5 g de acetondisulfito de sodio (13,1%) con 2,2 g de agua y 10,8 g de agua de lavado. Después del enfriamiento y la reducción de la velocidad de giro se añadieron 1,6 g de amoniaco (25%).

Ejemplo 1

Tal como el ejemplo comparativo 2 pero la dosificación del ácido itacónico a través de una alimentación separada 3, dosificándose la alimentación 1 y 2 en 3 h y después de 1,5 h se dosificó la alimentación 3 en 1,5 h.

30 Ejemplo 2

Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación creciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
38,4	22
41,4	22
44,4	22
47,4	22
50,4	22
53,4	22
56,4	22
60,0	26

Ejemplo 3

35 Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación creciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
27,6	22
33,6	22
39,6	22
45,6	22
51,6	22
59,4	22
64,2	22
70,8	26

**Ejemplo 4**

Tal como el Ejemplo 1 pero:

alimentación 3: 181 g de ácido mesacónico (4%)

**Ejemplo 5**

- 5 Tal como el Ejemplo 1, pero la adición de la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico a través de una alimentación separada 3 en el plazo de 1 h 30 min, comenzando al mismo tiempo que la alimentación 1.

**Ejemplo 6**

Tal como el Ejemplo 1, pero

- 10 a) 77 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3 y 154 g en lugar de 158 g de agua desionizada en la alimentación 1
- b) 84 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3 y 150 g en lugar de 158 g de agua desionizada en la alimentación 1
- 15 c) 91 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3 y 145 g en lugar de 158 g de agua desionizada en la alimentación 1
- d) 98 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3 y 141 g en lugar de 158 g de agua desionizada en la alimentación 1

**Ejemplo 7**

Tal como el Ejemplo 1, pero

- 20 140 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3 y 116 g en lugar de 158 g de agua desionizada en la alimentación 1.

**Ejemplo 8**

Tal como el Ejemplo 1, pero en alimentación 1 en lugar de 7,5 g de la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 15 g de la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como 112 g en lugar de 158 g de agua desionizada. Además 140 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3.

- 25

**Ejemplo 9**

Tal como el Ejemplo 1, pero en alimentación 1 en lugar de 10,5 g de la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 22,5 g de la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como 110 g en lugar de 158 g de agua desionizada. Además 140 g de ácido itacónico (20%) en la alimentación 3.

- 30

**Ejemplo 10**

Tal como el Ejemplo 1, pero:

alimentación 3: 52,5 g de ácido itacónico (20%)  
1,8 g de ácido acrílico

- 35 así como en la alimentación 1: 169 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

**Ejemplo 11**

Tal como el Ejemplo 1 pero

alimentación 3: 35 g de ácido itacónico (20%)  
3,6 g de ácido acrílico

- 40 así como en la alimentación 1: 179 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

**Ejemplo 12**

Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 después de 1 h 45 min en 1 h 15 min. Así como

- a) alimentación 3: 70 g de ácido itacónico (20%)

b) alimentación 3: 52,5 g de ácido itacónico (20%)  
así como en la alimentación 1: 169 g en lugar de 158 g de agua desionizada

c) alimentación 3: 35 g de ácido itacónico (20%)  
así como en la alimentación 1: 179 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

5 **Ejemplo 13**

a) tal como el Ejemplo 1 pero dosificar la alimentación 3 después de 120 min en 60 min

b) tal como el Ejemplo 1 pero dosificar la alimentación 3 después de 105 min en 75 min

c) tal como el Ejemplo 1 pero dosificar la alimentación 3 después de 75 min en 105 min

d) tal como el Ejemplo 1 pero dosificar la alimentación 3 después de 60 min en 120 min

10 **Ejemplo 14**

Tal como el ejemplo comparativo 1 pero la dosificación del ácido itacónico a través de una alimentación separada 3, dosificándose la alimentación 1 y 2 en 3 h, y después de 1,5 h se dosificó la alimentación 3 en 1,5 h.

**Ejemplo 15**

Tal como el Ejemplo 14 pero:

15 la alimentación 1, 2 y 3 se iniciaron al mismo tiempo y el 50% de la alimentación 3 se condujo en 45 min. Después de 2 h 15 min se condujo el 50% restante de la alimentación 3 en 45 min.

**Ejemplo 16**

Tal como el Ejemplo 14 pero

20 alimentación 3: 105 g de ácido itacónico (50%)  
así como en la alimentación 137 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

**Ejemplo 17**

Tal como el Ejemplo 10, pero inicio de la alimentación 3 1 h 30 min después del inicio de las alimentaciones 1 y 2, así como dosificación de la alimentación 3 en 1 h 30 min.

**Ejemplo 18**

25 Tal como el ejemplo comparativo 1 pero la dosificación del ácido itacónico a través de una alimentación separada 3, iniciándose la alimentación 1, 2 y 3 al mismo tiempo. La alimentación 1 y 2 se dosificaron en 3 h, mientras que la alimentación 3 se dosificó en el plazo de 1,5 h.

**Ejemplo 19**

30 Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación decreciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
60	22
57	22
54	22
51	22
48	22
45	22
42	22
39	26

**Ejemplo 20**

Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación decreciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
70,8	22
64,8	22

35

(continuación)

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
58,8	22
52,8	22
46,8	22
40,8	22
34,8	22
28,2	26

**Ejemplo 21**

5 Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación decreciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
60	22
57	22
54	22
51	22
48	22
45	22
42	22
39	26

**Ejemplo 22**

Tal como el Ejemplo 1 pero la dosificación de la alimentación 3 con tasa no constante (velocidad de dosificación decreciente):

Velocidad de dosificación [g/h]	Duración [min]
70,8	22
64,8	22
58,8	22
52,8	22
46,8	22
40,8	22
34,8	22
28,2	26

10

**Ejemplo 23**

Tal como el Ejemplo 18, pero la dosificación de la alimentación 3 en 30 min.

**Ejemplo 24**

Tal como el Ejemplo 18, pero el 5,2% de la alimentación 3 en el recipiente.

15

**Ejemplo 25**

Tal como el Ejemplo 18, pero:

alimentación 3: 52,5 g de ácido itacónico (20%)  
 1,8 g de ácido acrílico  
 así como en la alimentación 1: 169 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

20

**Ejemplo 26**

Tal como el Ejemplo 18 pero:

alimentación 3: 105 g de ácido itacónico (20%)  
 así como en la alimentación 1: 137 g en lugar de 158 g de agua desionizada.

**Ejemplo 27**

25

Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de ácido acrílico a través de una alimentación separada 3 solo después de 1 h 15 min y dosificación a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h 15 min.

**Ejemplo 28**

Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de acrilamida a través de una alimentación separada 3 solo después de 1 h 15 min y dosificación a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h 15 min.

**Ejemplo 29**

- 5 Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de ácido acrílico y acrilamida a través de una alimentación separada 3 solo después de 1 h 15 min y dosificación a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h 15 min.

**Ejemplo 30**

Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de ácido acrílico a través de una alimentación separada 3 en el plazo de 1 h 15 min, comenzando al mismo tiempo que la alimentación 1.

10 **Ejemplo 31**

Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de acrilamida a través de una alimentación separada 3 en el plazo de 1 h 15 min, comenzando al mismo tiempo que la alimentación 1.

**Ejemplo 32**

- 15 Tal como el ejemplo comparativo 3, pero la adición de ácido acrílico y acrilamida a través de una alimentación separada 3 en el plazo de 1 h 15 min, comenzando al mismo tiempo que la alimentación 1.

Ensayo técnico de aplicación: recubrimiento en húmedo (toma de muestras después de 5 días + baño de vapor de agua a 60 °C)

- 20 Para determinar las propiedades se mezclaron en cada caso 100 g de las dispersiones con 0,5 g de un antiespumante (Tego Foamex® 822 de Th. Goldschmidt AG) y 5 g de una mezcla técnica de los ésteres di-n-butílicos del ácido succínico, glutárico y adípico. Las dispersiones así confeccionadas se aplicaron por medio de una pistola de pulverización sobre una teja con slurry "verde" (aplicación aproximadamente 20 g/ladrillo; aproximadamente 320 g/m<sup>2</sup> de la denominada aplicación en húmedo (como ladrillo de hormigón "verde" sirvió un ladrillo plano con las dimensiones 30 X 20 X 1,8 cm, que se produjo mediante extrusión de un mortero de arena (tamaño de grano hasta 0,3 mm) y cemento (relación en peso, arena/cemento 4:/1 así como agua (relación en peso agua/cemento 1:2,5))). Sobre la teja de hormigón verde se aplicó de inmediato un slurry de cemento con aproximadamente 1 mm de grosor (mortero fino de 86 partes de arena (tamaño de grano hasta 0,3 mm), 4,8 partes de pigmento rojo de óxido de hierro, 74 partes de cemento así como 52 partes de agua y 1 parte de agente licuante de hormigón). A continuación se secó durante 2 h a 40 °C y 75 % de humedad relativa del aire y entonces 5 h a 40 °C y 95 % de humedad relativa del aire. Después del secado se colocó el ladrillo durante 5 días con la cara sobre un
- 30 baño de agua caliente a 60 °C.

Inmediatamente después se saca la teja del baño de agua, se valora en estado húmedo el comportamiento de blanqueamiento.

- 35
- 1 sin blanqueamiento
  - 2 pocos puntos blanco
  - 3 pocas manchas blancas
  - 4 algunas superficies blancas más grandes
  - 5 superficie blanca

Después del secado se valoró visualmente el grado de eflorescencias. Para ello se toma como base la siguiente escala de puntuaciones.

- 40
- 0 = sin eflorescencias
  - 1 = prácticamente ninguna eflorescencia
  - 2 = ligeras eflorescencias
  - 3 = eflorescencias moderadas
  - 4 = eflorescencias intensas
  - 45 5 = eflorescencias muy intensas

- 50 Para determinar el cambio de color de los ladrillos de hormigón recubiertos, que están expuestos a la intemperie, se recubrieron ladrillos de hormigón "verdes" de la manera descrita anteriormente con los barnices transparentes descritos. A continuación se expuso el ladrillo durante 5 días a un baño de agua caliente a 60 °C. Después del secado se valoró visualmente la diferencia de claridad entre los sitios expuestos a la intemperie y los sitios no expuestos a la intemperie. Para ello se tomó como base una escala de 0 a 2. Los resultados están recogidos en la Tabla 4.

0 = ninguna diferencia

- 1 = diferencia escasamente apreciable  
 2 = diferencia claramente apreciable

El examen "impresión óptica" describe la calidad del recubrimiento en su totalidad sin carga previa: es importante una óptica uniforme, ligeramente brillante de la teja recubierta sin defectos.

5 Confección para recubrimientos de teja con slurry

Dispersión	100
Butildiglicol/H <sub>2</sub> O (1:1)	20
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodíéster de ácido metilpropiónico	10
Antiespumante a base de polietersiloxanos	2,5
Microbiocida a base de isotiazolonas	1

- b reivindicado  
 u no reivindicado

Tabla 1. Examen técnico de aplicación sobre tejas de hormigón con slurry

Ejemplo	Teja		Parte plana	
	Diferencia de color en seco entre u y b	Blanqueamiento	Eflorescencias *en orificios **en el borde	Impresión óptica
Comp. 1	1	3-4	0	moderada
Comp. 2	1	2-3	0-1	moderada
1	0	1	0-1	muy buena
2	0	3	2	buena
3	0	4	1,5	buena
4	0-1	3	1-2	buena
5	1	3	0	media
6 a	0-1	1-2	0	moderada
6b	0	1-2	0	moderada
6c	0-1	1-2	0	moderada
6d	0-1	1-2	0	moderada
7	1	3	*/**	moderada
8	1-2	2	*/**	moderada-mala
9	0-1	2	*/**	buena-moderada
10	1	2	2-3	moderada
11	1	2	2	moderada
12a	1-2	1	*	buena-moderada
12b	1-2	1	0	buena-moderada

(continuación)

Ejemplo	Teja		Parte plana	
	Diferencia de color en seco entre u y b	Blanqueamiento	Eflorescencias *en orificios **en el borde	Impresión óptica
12c	1-2	1	*	buena-moderada
13a	0-1	1	*	buena
13b	0-1	1	*	buena
13c	0-1	1-2	*	buena
13d	0-1	2	*	buena
15	0-1	4	0	buena-moderada
16	1	4	0	cristales en la película
17	0	3-4	0-1	moderada
23	1	5	0	moderada
24	1	3	0	buena - moderada
25	0	4	0-1	moderada
26	0-1	5	0	

Examen técnico de aplicación sobre placas de betún: Prueba de lluvia (7 días)

Blanqueamiento

5 Claves de calificación:

- 1 sin blanqueamiento
- 2 pocos puntos blancos
- 3 pocas manchas blancas
- 4 algunas superficies blancas más grandes
- 5 superficie blanca

10

Ejemplo	Blanqueamiento*
14	5
15	3
18	1
23	4
24	2
*después de 7 días de prueba de lluvia	

Examen técnico de aplicación en dispersiones para enlucidos de piedra de color

Método de ensayo de blanqueamiento

15

Con una rasqueta se fijan películas de 250 µ sobre láminas de plástico de color negro (lámina de leneta) y a continuación se colocan en un baño de agua. El blanqueamiento se examina visualmente después de 2 días.

## ES 2 668 393 T3

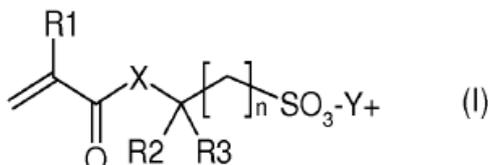
Claves de calificación:

- 1 sin blanqueamiento
- 2 pocos puntos blancos
- 3 pocas manchas blancas
- 5 4 algunas superficies blancas más grandes
- 5 superficie blanca

Ejemplo	Blanqueamiento
Comp. 3	3-4
27	3-4
28	4
29	5
30	2
31	3
32	0

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímero, cuyo polímero P se encuentra en distribución dispersa, **caracterizado porque** el polímero P de la dispersión acuosa de polímero contiene incorporado por polimerización al menos un monómero polar con una solubilidad en agua superior a 50 g/litro (medida a 20 °C) en forma polimerizada por radicales, producido mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, en el que el monómero polar se dosifica durante el proceso de polimerización con velocidad variable, es decir, no constante, y, **caracterizado porque** cuyo polímero P que se encuentra en distribución dispersa contiene incorporado por polimerización al menos un ácido etilénicamente insaturado y/o su base conjugada en forma polimerizada por radicales, y, **caracterizado porque** el polímero P de la dispersión acuosa de polímero contiene incorporado por polimerización al menos un monómero de fórmula general I



en la que las variables tienen el siguiente significado:

- n = 0 a 2  
 R1, R2, R3 = independientemente entre sí hidrógeno o grupo metilo X = O o NH  
 Y = H, metal alcalino, NH<sub>4</sub> así como al menos un monómero II polimerizable por radicales, que contiene incorporado por polimerización al menos dos grupos COOX (en los que X = H, metal) en forma polimerizada por radicales, que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, en donde al menos uno de los dos monómeros I o II se dosifica durante el proceso de polimerización con velocidad variable, es decir, no constante, a la mezcla de reacción.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los monómeros I se seleccionan del grupo de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS), éster (3'-sulfopropílico) de ácido metacrílico, éster (3'-sulfopropílico) de ácido acrílico, éster (2'-sulfoetilico) de ácido metacrílico.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los monómeros II se seleccionan del grupo de ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico.