

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 818**

51 Int. Cl.:

C08F 2/30	(2006.01)	C09J 133/08	(2006.01)
C08K 5/053	(2006.01)	C08L 33/08	(2006.01)
C08F 212/08	(2006.01)	C08L 25/04	(2006.01)
C08F 2/20	(2006.01)		
B05D 7/02	(2006.01)		
B05D 1/02	(2006.01)		
B05D 1/18	(2006.01)		
B05D 3/02	(2006.01)		
C04B 26/06	(2006.01)		
C09D 133/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2015 PCT/EP2015/065637**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005468**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2015 E 15735948 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3166978**

54 Título: **Procedimiento para preparar dispersiones acuosas estables a la congelación-descongelación**

30 Prioridad:

10.07.2014 EP 14176543
10.07.2014 DE 202014005635 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CENTNER, ALEXANDER;
KRUEGER, CHRISTIAN y
WILMS, VALERIE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 680 818 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 preparar dispersiones acuosas estables a la congelación-descongelación

La invención se refiere a un procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación, obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención, el uso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación como aglutinante, un procedimiento para preparar un cuerpo de moldeo usando la dispersión de acuerdo con la invención así como una formulación estable a la congelación-descongelación.

Las composiciones acuosas que contienen sacáridos se conocen desde hace tiempo. El documento US 5.618.876 describe aglutinantes de látex que se usan para preparar pinturas de látex resistentes a las heladas y al deshielo, que pueden estar libres de aditivos volátiles que influyen en la resistencia hidrolítica a las heladas y al deshielo y en el tiempo de procesamiento. Los aglutinantes de látex se preparan al combinarse un polímero, que es un producto de polimerización de un monómero de sacárido polimerizable, con un monómero acrílico, y alternativamente un monómero de estireno, un monómero iónico y un monómero de adherencia en mojado.

El documento EP 0 276 770 A2 describe agentes de encolado para papel a base de dispersiones acuosas finamente divididas. El documento describe agentes de encolado para papel a base de dispersiones acuosas finamente divididas de copolímeros que pueden obtenerse por copolimerización de 40 a 140 partes en peso de una mezcla monomérica de (a) el 20 al 65 % en peso de (met)acrilonitrilo, (b) el 35 al 80 % en peso de uno o varios ácidos acrílicos de alcoholes C₃ a C₈ monovalentes saturados y (c) el 0 al 10 % en peso de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados, ascendiendo la suma de los porcentajes en peso (a), (b) y (c) siempre a 100, a modo de una polimerización en emulsión en 100 partes en peso de una solución acuosa que contiene disueltos del 2,7 al 15 % en peso de un almidón degradado con una viscosidad $\eta_i = 0,04$ a menos de 0,12 dl/g, a temperaturas de 40 a 100 °C en presencia de un iniciador que contiene grupos peróxido.

El documento WO 2012/117017 A1 describe una composición de aglutinante acuosa que contiene a) al menos un polímero P y al menos un compuesto sacárido S. A este respecto, el polímero P está compuesto por distintos monómeros insaturados.

El documento EP 0 536 597 A1 describe dispersiones poliméricas acuosas que contienen polímeros obtenibles por polimerización radical de monómeros insaturados así como almidón sacarificado, y su uso. En particular, se describen dispersiones poliméricas acuosas de polímeros obtenibles por polimerización radical de monómeros insaturados que contienen añadido al menos un producto de degradación de almidón obtenible por hidrólisis en fase acuosa, que presenta un peso molecular M_w promedio de 2500 a 25 000.

Las dispersiones, como emulsiones de agua en aceite, que contienen polímeros solubles en agua dispersados en estas se conocen por el estado de la técnica. Tales emulsiones tienen una amplia diversidad de usos, por ejemplo, como agentes de floculación en la industria minera y papelera y en el tratamiento de aguas residuales, y también como agente para el control de la movilidad en la extracción secundaria de petróleo. Muchas de estas aplicaciones tienen lugar en entornos con baja temperatura, por debajo de 0 °C o incluso hasta -20 °C, donde la congelación de las emulsiones tiene lugar probablemente antes del uso. Si tales emulsiones congeladas se descongelan para el uso, existe generalmente un problema de gelificación y/o una pérdida de calidad del producto. Para superar este problema, en el pasado el estado de la técnica se vio obligado a añadir glicoles o sales inorgánicas para disminuir el punto de congelación de las emulsiones o para reducir la cantidad de polímero soluble en agua en el sistema para un nivel dado de tensioactivo o para deshidratar la emulsión o, como alternativa, para usar tensioactivos caros especiales con baja titulación.

En vista del hecho de que todas estas soluciones propuestas han dado como resultado que o bien se redujo el rendimiento del producto o bien se aumentaron considerablemente los costes de las emulsiones resultantes, existe una necesidad continua de un procedimiento para mejorar la estabilidad a la congelación-descongelación de dispersiones correspondientes mientras que simultáneamente deberían minimizarse las cantidades totales de tensioactivo presente en el sistema.

Por eso, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento que permita la preparación de dispersiones acuosas mejoradas, así como una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación que pueda obtenerse según un tal procedimiento. Ventajosamente, estas dispersiones están libres de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación.

El objetivo se resuelve por un procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación que comprende las etapas:

a) facilitar una mezcla A que comprende

- del 20 al 79,5 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados,

- del 20 al 79,5 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del

monómero A,

- del 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, dando por resultado la cantidad total de los monómeros A a C el 100 % en peso,

5 b) facilitar del 20 al 55 % en peso de al menos un compuesto sacárido S, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, siendo el compuesto sacárido S maltodextrina y presentando valores DE de 3 a 20 y un peso molecular promedio de 15 000 - 30 000 g/mol,

c) facilitar del 20 al 150 % en peso de disolventes solubles en agua y/o agua W, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

10 d) facilitar del 0,1 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

e) polimerizar los monómeros A a C en presencia de S, W e I para formar el polímero P,

exponiéndose la dispersión acuosa al menos a un procedimiento de congelación y descongelación, estando la dispersión libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación y siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos.

15 El objetivo se resuelve además por una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación, obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se ha descubierto que por el procedimiento de acuerdo con la invención para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación pueden ponerse a disposición dispersiones correspondientes que no se coagulan tras al menos un procedimiento de congelación-descongelación.

20 Un componente esencial de la dispersión es un polímero P, que está compuesto por

- del 20 al 79,5 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados,
 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A,
 - del 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos,
- 25 dando por resultado la cantidad total de los monómeros A a C el 100 % en peso.

De manera especialmente preferente, el polímero P está compuesto exclusivamente por los monómeros A a C.

El polímero P y el agua W, dado el caso, el disolvente soluble en agua, forman la dispersión. A este respecto, el polímero P puede estar presente de forma sólida o líquida. Preferentemente, el polímero P está presente de forma sólida. La dispersión de acuerdo con la invención también puede denominarse dispersión polimérica acuosa o polímero en emulsión.

30

La preparación del polímero P es familiar en principio para el experto y se realiza, por ejemplo, por polimerización radical de los monómeros A a C según el procedimiento de polimerización en masa, en emulsión, en solución, en precipitación o en suspensión, siendo especialmente preferente, sin embargo, la polimerización en emulsión acuosa iniciada radicalmente. Por eso, de acuerdo con la invención, el polímero P puede dispersarse ventajosamente en un medio acuoso, es decir, puede utilizarse en forma de una dispersión polimérica acuosa. La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas radicalmente de monómeros en un medio acuoso se ha descrito a menudo anteriormente y, por eso, es conocida suficientemente para el experto [cf. para ello *Emulsionspolymerisation* en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, volumen 8, páginas 659 y ss., (1987); D.C. Blackley, en *High Polymer Latices*, vol. 1, páginas 35 y ss., (1966); H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, capítulo 5, páginas 246 y ss., (1972); D. Diederich, *Chemie in unserer Zeit* 24, páginas 135 a 142 (1990); *Emulsion Polymerisation*, Interscience Publishers, Nueva York (1965); el documento DE-A 40 03 422 y *Dispersionen synthetischer Hochpolymerer*, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada radicalmente se realiza habitualmente de tal manera que los monómeros etilénicamente insaturados, dado el caso, con el uso concomitante de agentes auxiliares dispersantes, como emulsionantes y/o coloides protectores, se distribuyen dispersados en medio acuoso y se polimerizan mediante al menos un iniciador de polimerización radical soluble en agua. Frecuentemente, en el caso de las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas, los contenidos residuales de monómeros insaturados etilénicamente sin reaccionar se disminuyen por procedimientos químicos y/o físicos conocidos asimismo por el experto [véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741 184, DE-A 19741 187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 198471 15], se ajusta a un valor deseado el contenido de sustancias sólidas poliméricas por dilución o concentración, o a la dispersión polimérica acuosa se añaden otras sustancias adicionales habituales como, por ejemplo, aditivos bactericidas, modificadores de la espuma o modificadores de la viscosidad. De esta manera de procedimiento general, la preparación de una dispersión acuosa del polímero P de acuerdo con la presente invención únicamente puede diferenciarse por la utilización específica de los monómeros A a C anteriormente

35

40

45

50

mencionados. A este respecto, resulta evidente que para la preparación del polímero P en el contexto del presente escrito, también deberían estar comprendidos procedimientos de semilla, etapas, trama y gradiente familiares para el experto.

5 Los polímeros P, accesibles en particular por polimerización en emulsión, pueden presentar preferentemente temperaturas de transición vítrea Tg en el intervalo de ≥ -70 a ≤ 150 °C, en particular preferentemente de ≥ -20 a ≤ 40 °C, e incluso más preferentemente de ≥ 0 a ≤ 25 °C.

10 Por variaciones específicas del tipo y la cantidad de los monómeros, de acuerdo con la invención, para el experto es posible preparar dispersiones poliméricas, en particular polímeros P, cuyos polímeros presenten una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. En el contexto de este escrito, por temperatura de transición vítrea Tg se entiende la temperatura del punto medio según la norma ASTM D 3418-82, determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) [compárese también *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel en *Farbe und Lack*, 82, páginas 125 a 134, 1976].

15 Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [ser. II] 1, página 123, y de acuerdo con *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*, vol. 19, páginas 18, 4.ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980), para la temperatura de transición vítrea de copolímeros como máximo débilmente reticulados se aplica de forma bastante aproximada:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

20 significando x_1, x_2, \dots, x_n las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots, T_{gn}$ las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los polímeros constituidos respectivamente solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n. Se conocen las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de monómeros la mayoría de las veces etilénicamente insaturados (o pueden determinarse experimentalmente de manera conocida en sí) y están citados, por ejemplo, en J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook* 1.ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2.ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3.ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992.

25 A este respecto, resulta evidente que para la preparación del polímero P en el contexto de la presente invención, también deberían estar comprendidos procedimientos de semilla, etapas, trama y gradiente familiares para el experto. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante el procedimiento de proceso de siembra *in situ* o puede utilizarse una semilla de polímero como semilla exógena de polímero.

30 En el sentido de la presente invención, por «estable a la congelación-descongelación» se entiende una dispersión, en particular una dispersión acuosa, que no se coagula tras al menos un procedimiento de congelación y un procedimiento de descongelación. En el caso del procedimiento de congelación, la dispersión acuosa se solidifica para formar una sustancia sólida y, en el caso del procedimiento de descongelación, la dispersión acuosa congelada se lleva a la misma temperatura en la que se encontraba antes de congelarse. A esta temperatura de descongelación, la sustancia sólida anterior vuelve a estar presente como dispersión acuosa.

35 Monómeros A adecuados son, por ejemplo, compuestos dieno C₄ a C₉ alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico C₁ a C₁₀, acrilato de alquilo C₁ a C₁₀, metacrilato de alquilo C₅ a C₁₀, acrilato y metacrilato de cicloalquilo C₅ a C₁₀, maleinato de dialquilo C₁ a C₁₀ y/o fumarato de dialquilo C₁ a C₁₀, vinil éteres de alcanos C₃ a C₁₀. Resultan especialmente ventajosos como monómeros A acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, maleato de di-n-butilo, fumarato de di-n-butilo, siendo especialmente preferentes acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, 1,4-butadieno, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

40 Preferentemente, la mezcla A comprende del 47 al 60 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados, de manera incluso más preferente del 50 al 56 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados, y en particular el 55 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados. Monómeros B adecuados son, por ejemplo, monómeros vinilaromáticos y alquilmecrilatos C₁ a C₄. Por monómeros vinilaromáticos se entiende en particular estireno, derivados del estireno o del α -metilestireno, en los que los núcleos de fenilo están sustituidos, dado el caso, por 1, 2 o 3 grupos alquilo C₁ a C₄, halógeno, en particular bromo o cloro y/o grupos metoxi. Monómeros B asimismo adecuados son acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo del ácido maleico y/o dinitrilo del ácido fumárico, y acrilamida.

45 Monómeros B especialmente preferentes son estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-terc.-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metacrilato de metilo, acrilato de terc.-butilo, metacrilato de terc.-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, pero también, por ejemplo, terc-butil vinil éter o ciclohexil vinil éter.

50 Estireno, metacrilato de terc.-butilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos son especialmente preferentes como monómero B.

Preferentemente, la mezcla A comprende del 39 al 47 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A, de manera incluso más preferente del 42 al 46 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A, y en particular el 43 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A.

Como monómeros C se consideran todos los compuestos etilénicamente insaturados que presentan al menos un grupo ácido (donante de protones) como, por ejemplo, un grupo de ácido sulfónico, de ácido fosfórico o de ácido carboxílico, como, por ejemplo, ácido vinylsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, ácido vinylfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido estirenofosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico. Sin embargo, en el caso de los monómeros C, se trata ventajosamente de ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, en particular C_3 a C_6 , preferentemente C_3 o C_4 , como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico. Sin embargo, los monómeros C también comprenden los anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados correspondientes como, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaleico.

Preferentemente, el monómero C está seleccionado del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, siendo especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico. Evidentemente, los monómeros C también comprenden las sales solubles en agua completa o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metal alcalino o sales de amonio, de los ácidos anteriormente mencionados.

Resulta especialmente preferente ácido acrílico como monómero C.

Preferentemente, la mezcla A comprende del 1 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, de manera incluso más preferente del 1,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, y en particular el 2 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos.

Las dispersiones acuosas estables a la congelación-descongelación pueden prepararse de manera que los monómeros A a C se polimericen según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa radical en presencia del compuesto sacárido S que va a usarse de acuerdo con la invención. La temperatura de polimerización en emulsión asciende, por regla general, de 30 a 95 °C, preferentemente de 75 a 90 °C. El medio de polimerización puede constar tanto solo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con ella como metanol. Preferentemente, solo se usa agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo como un proceso por lotes o bien en forma de un procedimiento de alimentación, incluido un procedimiento en etapas o gradiente. Resulta preferente el procedimiento de alimentación en el que se dispone una parte de la fórmula de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se alimenta el resto del lote de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros, por ejemplo, en forma pura, continuamente, gradualmente o mediante superposición de un gradiente de concentración, manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. A causa de la alta solubilidad en agua del compuesto sacárido S usado de acuerdo con la invención, el procedimiento de alimentación se puede diseñar de manera especialmente sencilla porque la cantidad total del compuesto sacárido S que va a usarse se dispone en forma disuelta en una carga inicial acuosa; no es necesaria una pregelatinización. Es decir, la solución acuosa que se produce durante la hidrólisis parcial del almidón de partida, después de que se haya detenido la hidrólisis, por ejemplo, por neutralización del ácido que actúa catalíticamente y refrigeración, puede reutilizarse directamente para la polimerización en emulsión acuosa.

Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, accesibles por polimerización en emulsión, presentan habitualmente un contenido de sustancias sólidas de > 10 y < 70 % en peso, frecuentemente > 20 y < 65 % en peso y a menudo > 25 y < 60 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión polimérica acuosa.

En el contexto de este escrito, por un compuesto sacárido S se entiende maltodextrina.

La preparación del compuesto sacárido S (almidón sacarificado) se conoce en general y se describe, entre otras cosas, en Günther Tegge, *Stärke und Stärkederivate*, editorial Behr's, Hamburgo 1984, p. 173 y p. 220 y ss. así como en el documento EP-A 441 197.

Normalmente, el compuesto sacárido S que va a usarse de acuerdo con la invención es completamente soluble en agua a temperatura ambiente, encontrándose el límite de solubilidad, por regla general, por encima del 50 % en peso, lo cual ha demostrado ser especialmente ventajoso para la preparación de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención.

Aparte de eso, ha demostrado ser favorable si los sacáridos S que van a usarse de acuerdo con la invención presentan una falta de uniformidad U (definida como la relación del peso molecular medio M_w respecto al peso molecular promedio M_n ; U caracteriza la distribución del peso molecular) en el intervalo de 6 a 12. De manera especialmente ventajosa, U asciende de 7 a 11 y resulta incluso especialmente favorable una U de 8 a 10.

Aparte de eso, resulta ventajoso si el porcentaje en peso del compuesto sacárido S que va a usarse de acuerdo con la invención, que presenta un peso molecular por debajo de 1000 g/mol, asciende al menos al 10 % en peso, pero no más del 70 % en peso. De manera especialmente preferente, este porcentaje en peso se encuentra en el intervalo del 20 al 40 % en peso.

Como almidones de partida para la preparación del compuesto sacárido S que va a usarse de acuerdo con la invención son adecuados, en principio, todos los almidones nativos como almidones de cereal (por ejemplo, maíz, trigo, arroz o mijo), almidones de tubérculos y de raíces (por ejemplo, patatas, raíces de tapioca o arrurruz) o almidones de sagú.

- 5 Una ventaja esencial del compuesto sacárido S es que, en cuanto a su aplicación, a excepción de la hidrólisis parcial del almidón de partida para su preparación, que debe a llevarse a cabo de la manera más sencilla, no necesita ninguna otra modificación química. Sin embargo, también pueden emplearse de acuerdo con la invención evidentemente en forma químicamente modificada, por ejemplo, por eterificación y esterificación. La modificación química también puede haberse llevado a cabo ya en el almidón de partida antes de su degradación. Las esterificaciones son posibles tanto con ácidos inorgánicos como con ácidos orgánicos, sus anhídridos o cloruros. Resulta especialmente interesantes almidones degradados fosfatados y acetilados. El procedimiento más usual para la eterificación es el tratamiento con compuestos de halógeno orgánicos, epóxidos o sulfatos en solución alcalina acuosa. Éteres especialmente adecuados son éteres alquílicos, éteres hidroxialquílicos, éteres carboxialquílicos y éteres alílicos. Aparte de eso, también se consideran productos de reacción con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio.

Resulta preferente un compuesto sacárido S no modificado químicamente.

El compuesto sacárido S presenta un peso molecular promedio de 15 000 - 30 000 g/mol. A este respecto, la determinación del peso molecular promedio se realiza mediante la cromatografía de permeación en gel con estándares definidos familiar para el experto.

- 20 Resulta preferente si el compuesto sacárido S presenta una solubilidad de > 10 g, ventajosamente > 50 g y de manera especialmente ventajosa > 100 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Sin embargo, también están comprendidas formas de realización cuyo compuesto sacárido S presenta una solubilidad de < 10 g por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Dependiendo de la cantidad de estos compuestos sacáridos S utilizados, estos también pueden estar presentes en forma de su suspensión acuosa. Si un compuesto sacárido S se utiliza en tipo y cantidad de manera que está presente en suspensión acuosa, entonces resulta ventajoso si las partículas del compuesto sacárido S suspendidas en el medio acuoso presentan un diámetro de partícula $\leq 5 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 3 \mu\text{m}$ y de manera especialmente preferente $\leq 1 \mu\text{m}$. La determinación del diámetro de partícula medio se realiza a través del procedimiento de la dispersión de luz cuasi-elástica (norma ISO 13 321).

- 30 La cantidad total del compuesto sacárido S puede añadirse al medio de polimerización acuoso (monómeros A a C, agua y, dado el caso, iniciador) antes, durante o después de la polimerización en emulsión de los monómeros A a C de la polimerización en emulsión de la dispersión acuosa del polímero P. Evidentemente, también es posible añadir únicamente una cantidad parcial del compuesto sacárido S al medio de polimerización acuoso antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a C y añadirse la cantidad residual restante tras finalizar la polimerización en emulsión de la dispersión acuosa del polímero P. Si se añade una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto sacárido S antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a C, esta puede adoptar, por regla general, la función del coloide protector, mediante lo cual puede reducirse la cantidad de otros coloides protectores y/o emulsionantes o, dado el caso, prescindirse completamente de estos. Por eso, también pueden utilizarse ventajosamente solo pequeñas cantidades de monómero C, puesto que estos pueden funcionar asimismo como coloide protector en forma polimérica.

El procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación comprende la etapa de facilitar disolventes solubles en agua y/o agua. Disolventes solubles en agua preferentes son alcoholes como, por ejemplo, metanol o etanol. A este respecto, W representa el disolvente soluble en agua, el agua o ambos.

- 45 El procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación comprende la etapa de facilitar del 0,1 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I, con respecto a la cantidad del monómero A a C que va a polimerizarse. Ventajosamente, se facilitan del 0,12 al 0,18 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I.

- Como iniciadores de polimerización se consideran todos aquellos que son capaces de provocar una polimerización acuosa radical, en particular una polimerización en emulsión. A este respecto, puede tratarse tanto de peróxidos, por ejemplo, peroxodisulfatos de metales alcalinos o H_2O_2 , como de compuestos azoicos.

- También son adecuados sistemas combinados que están compuestos de al menos un agente de reducción orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de terc.-butilo y la sal metálica sódica del ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. Aparte de eso, son apropiados sistemas combinados que, aparte de eso, contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede presentarse en varios grados de valencia, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peróxido de hidrógeno, empleándose, en lugar de ácido ascórbico, también frecuentemente la sal metálica sódica del ácido hidroximetanosulfínico, sulfito de sodio, sulfito de hidrogeno de sodio o bisulfito metálico de sodio y, en lugar de peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc.-butilo o peroxodisulfatos de

metales alcalinos y/o peroxodisulfatos de amonio. En el caso de los sistemas combinados, puede resultar conveniente usar el compuesto sacárido S como componente reductor.

Por regla general, la cantidad de los sistemas de iniciador radicales utilizados asciende, con respecto a la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, del 0,1 al 2 % en peso.

- 5 De manera especialmente preferente, se utilizan peroxodisulfatos de amonio y/o de metales alcalinos en sí o como componente de los sistemas combinados como iniciador de polimerización I. Más preferentemente, se usa peroxodisulfato de sodio.

10 El modo en el que el iniciador de polimerización I se añade al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa de acuerdo con la invención tiene más bien una importancia secundaria. Puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización como utilizarse continua o gradualmente conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa. Específicamente, esto depende, de manera conocida en sí por el experto con conocimientos medios, tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. Preferentemente, se dispone una parte y el resto se alimenta conforme al consumo de la zona de polimerización.

- 15 Evidentemente, la polimerización en emulsión acuosa (radical) también puede realizarse con presión aumentada o reducida.

Resulta preferente un procedimiento de acuerdo con la invención para preparar una dispersión que comprende las etapas:

a) facilitar una mezcla A que consta

- 20 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados,
 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A,
 - del 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, dando por resultado la cantidad total de los monómeros A a C el 100 % en peso,

25 b) facilitar del 20 al 55 % en peso de al menos un compuesto sacárido S, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, siendo el compuesto sacárido S maltodextrina y presentando valores DE de 3 a 20 y un peso molecular promedio de 15 000 - 30 000 g/mol,

c) facilitar del 20 al 150 % en peso de disolventes solubles en agua y/o agua W, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

30 d) facilitar del 0,1 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

35 e) polimerizar los monómeros A a C en presencia de S, W e I para formar el polímero P, exponiéndose la dispersión acuosa al menos a un procedimiento de congelación y descongelación, estando la dispersión libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación y siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos.

Resulta especialmente preferente un procedimiento de acuerdo con la invención para preparar una dispersión que conste de las etapas:

a) facilitar una mezcla A que consta

- 40 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados,
 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A,
 - del 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, dando por resultado la cantidad total de los monómeros A a C el 100 % en peso,

45 b) facilitar del 35 al 55 % en peso de al menos un compuesto sacárido S, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, siendo el compuesto sacárido S maltodextrina y presentando valores DE de 3 a 20 y un peso molecular promedio de 15 000 - 30 000 g/mol,

c) facilitar del 20 al 150 % en peso de disolventes solubles en agua y/o agua W, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

d) facilitar del 0,1 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I, con respecto a la cantidad de los

monómeros A a C que van a polimerizarse,

e) polimerizar los monómeros A a C en presencia de S, W e I para formar el polímero P, exponiéndose la dispersión acuosa al menos a un procedimiento de congelación y descongelación, estando la dispersión libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación y siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos.

La dispersión del procedimiento de acuerdo con la invención está libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación, siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos.

El compuesto sacárido S usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse como único dispersante. Por eso, puede prescindirse de otros aditivos estabilizadores de congelación-descongelación.

Como aditivos estabilizadores de congelación-descongelación se conocen, por ejemplo, los coloides protectores y emulsionantes utilizados habitualmente, en caso contrario, como dispersantes. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volumen XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, p. 411 a 420. Los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación son emulsionantes aniónicos, catiónicos y también no iónicos. Aditivos estabilizadores de congelación-descongelación convencionales son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y trialkuilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), sales metálicas alcalinas de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, así como sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de alcoholes etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquiarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volumen XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Como otros aditivos estabilizadores de congelación-descongelación, en particular en formulaciones, el experto conoce glicoles como, por ejemplo, dietilenglicol, ureas o glicerina. Preferentemente, la dispersión no contiene ninguno de los aditivos mencionados anteriormente.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto sacárido S es maltodextrina. En el caso de la maltodextrina, se trata de una solución de maltodextrina o de maltodextrina secada por pulverización.

Las maltodextrinas usadas en el contexto de la presente invención presentan valores DE en el intervalo de 3 a 20 y un peso molecular promedio de 15 000 a 30 000 g/mol. Con relación a su preparación, estos productos se producen en forma de soluciones acuosas y, por eso, también se sacan al mercado, por regla general, como tales. Soluciones adecuadas de maltodextrinas presentan contenidos de sustancias sólidas del 50 al 70 % en peso. Sin embargo, las maltodextrinas también son obtenibles en forma secada por pulverización como polvo.

Preferentemente, el compuesto sacárido S presenta un valor DE de 15 a 20.

El valor DE caracteriza la capacidad de reducción con respecto a la capacidad de reducción de dextrosa anhidra y se determina según la norma DIN 10308, edición 5.71, del Comité de Normas de Alimentos y Productos Agrícolas (cf. también Günther Tegge, *Stärke und Stärkederivate*, editorial Behr's, Hamburgo 1984, p. 305).

Resulta preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que el compuesto sacárido S presente un valor de pH de 4 a 5 como el 50 % en peso de solución.

El procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación puede llevarse a cabo de manera continua, semicontinua o por lotes.

Resulta preferente un procedimiento de acuerdo con la invención en el que el procedimiento se lleva a cabo de manera semicontinua.

Para preparar el polímero P en forma de su dispersión polimérica acuosa, puede disponerse la cantidad total de los monómeros A a C en el medio de reacción antes de la iniciación de la reacción de polimerización.

Pero también es posible disponer, dado el caso, únicamente una cantidad parcial de los monómeros A a C en el medio de reacción antes de la iniciación de la reacción de polimerización y después, tras el inicio de la polimerización bajo condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión radical, añadir la cantidad total o la cantidad residual, dado el caso, restante conforme al consumo continuamente con flujos de cantidades permanente o cambiantes, o discontinuamente (procedimiento semicontinuo). A este respecto, la dosificación de los monómeros A a C puede realizarse como flujos individuales separados, como mezclas (parciales) homogéneas o no homogéneas o como emulsión monomérica. Ventajosamente, los monómeros A a C se dosifican en forma de una mezcla monomérica, en particular en forma de una emulsión monomérica acuosa.

Preferentemente, en el procedimiento se realiza, en una etapa f), la adición del 0,05 al 0,20 % en peso de H₂O₂, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, tras la etapa e).

Preferentemente, en el procedimiento se realiza, en la etapa f), la adición del 0,05 al 0,02 % en peso de ácido ascórbico, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, y del 1,5 al 4 % en peso de agua W1, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse. El agua W1 puede estar presente en la dispersión adicionalmente al agua W.

- 5 Ventajosamente, en el procedimiento se realiza, en la etapa f), la adición del 0,05 al 0,02 % en peso de H₂O₂ y la adición del 0,05 al 0,02 % en peso de ácido ascórbico, y la adición del 1,5 al 4 % en peso de agua W1 (en cada caso con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse). Con ello, puede realizarse ventajosamente una desodorización química. En particular, la desodorización química puede realizarse en un intervalo de temperatura de 60 a 100 °C, en particular en un intervalo del 80 a 95 °C.
- 10 Resulta preferente un procedimiento de acuerdo con la invención facilitándose y polimerizándose del 5 al 15 % en peso de la cantidad total de la mezcla A, del 4 al 8 % en peso de la cantidad total del iniciador de polimerización I y del 25 al 35 % en peso de la cantidad total del agua W, y añadiéndose en el plazo de 6 h el resto de la mezcla A, del iniciador de polimerización I y del agua W. Ventajosamente, en el plazo de 4 h, en particular en el plazo de 2 h, se añade el resto de la mezcla A, del iniciador de polimerización I y del agua W.
- 15 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, la dispersión acuosa se expone al menos a un proceso de congelación y descongelación. Preferentemente, la dispersión acuosa se expone al menos a tres procesos de congelación y descongelación. A causa de esta etapa, es posible desechar de antemano lotes defectuosos durante el procedimiento de preparación, de manera que pueden generarse dispersiones acuosas estables a la congelación-descongelación que disponen de una estabilidad a largo plazo correspondiente. Además, una dispersión que no se coagula tras al menos un procedimiento de congelación-descongelación posibilita la facilitación de una formulación que asimismo no se coagula tras un procedimiento de congelación-descongelación. Por eso, tales dispersiones o formulaciones pueden suministrarse en zonas climáticas frías y también almacenarse ahí sin que empeoren las propiedades. Esto puede dar como resultado costes reducidos, puesto que no son necesarios transportes térmicos y almacenes atemperados correspondientes.
- 20
- 25 Preferentemente, la dispersión acuosa obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención se expone al menos a un procedimiento de congelación-descongelación en el que la dispersión acuosa se mantiene a una temperatura en un intervalo de 0 a -40 °C durante 30 min a 48 h y después se vuelve a descongelar a una temperatura de 1 a 50 °C durante 30 min a 48 h.
- 30 Otro objeto de la invención es una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación, obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención.

La dispersión acuosa de acuerdo con la invención puede usarse de manera extremadamente versátil. Es apropiada en particular como adhesivo, como aglutinante para revestimientos de reverso de alfombras, como aglutinante para masas de papel estucado, como adición en aglutinantes minerales, por ejemplo, que fraguan hidráulicamente, como agente encolante para fibras, como aglutinante para materiales minerales y/u orgánicos finamente divididos para la producción de cuerpos de moldeo (por ejemplo, tableros de virutas), en particular para la colada de metal o pinturas y revoques, como espesante y también como aglutinante para la preparación de agentes abrasivos a base de partículas abrasivas finamente divididas unidas entre sí y/o a un soporte. En este sentido, resultan especialmente ventajosos la capacidad de formación de película aumentada de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención, así como la resistencia a la rotura aumentada de las películas que resultan durante la filmación.

- 35
- 40 La dispersión acuosa de acuerdo con la invención es apropiada en particular como aglutinante para arenas de fundición para la preparación de núcleos y moldes para la colada de metal, para la preparación de placas de aislamiento de coquillas a base de papel finamente dividido y, dado el caso, materiales minerales finamente divididos, así como para la preparación de agentes abrasivos a base de partículas abrasivas finamente divididas unidas entre sí y/o a un soporte mediante un aglutinante. La arena de fundición adecuada consta, por regla general,
- 45 de arena de cuarzo granulada, pero también, en determinados casos, de arena de cromita, de circonio o de olivino. Además, también se emplean materiales de chamota, de magnesita, de silimanita o de corindón. El diámetro de grano medio (diámetro máximo) asciende normalmente de 0,05 a 0,6 mm. La conversión de las arenas de fundición en cuerpos de moldeo de fundición se realiza generalmente de manera que las arenas se mezclan con las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención ajustando el contenido de aglutinante deseado, por regla general
- 50 (calculado en seco), del 0,1 al 10, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad de arena de fundición, la mezcla (en este caso, denominada mortero) se introduce en un molde (negativo), se compacta, dado el caso, al ejercer presión y a continuación se cura. Cabe destacar que, en el caso del uso de las dispersiones de acuerdo con la invención, que se emplean habitualmente para esta finalidad con un contenido total de sustancias sólidas del 40 al 60 % en peso, el procedimiento de curado no requiere necesariamente la aplicación de
- 55 temperaturas elevadas (normalmente, de 50 a 250 °C), sino que también se realiza un curado completo a velocidad satisfactoria cuando se dejan solas a temperatura ambiente. De manera especialmente hábil en cuando a la aplicación técnica, el curado completo también puede conseguirse porque la masa que va a curarse se expone a la acción de microondas.

La dispersión de acuerdo con la invención es especialmente apropiada para preparar agentes abrasivos a base de

partículas abrasivas finamente divididas unidas entre sí y/o a un soporte mediante un aglutinante. Como partículas abrasivas finamente divididas se consideran en particular: corindón fundido o sinterizado, corindón de circonio, carburo de silicio y esmeril. Como material de soporte son apropiados, entre otras cosas, sustratos flexibles como, por ejemplo, papel, fibra vulcanizada, tejido, tejidos de punto por trama, telas no tejidas a base de fibras naturales y/o sintéticas, láminas de plástico o láminas de metal. Por regla general, para la preparación de este tipo de agentes abrasivos, en el soporte primero se aplica una denominada capa adhesiva de base, en la que se introducen las partículas abrasivas en el estado húmedo. Tras una primera fijación del grano abrasivo por secado (curado), con el fin de una mejor incrustación y sujeción del grano, por regla general se aplica una segunda capa, denominada capa adhesiva de cobertura. En principio, las capas adhesiva de base y de cobertura pueden constar de distintos aglutinantes.

A este respecto, la dispersión acuosa puede representar al menos una capa de cobertura. Requisitos típicos que se exigen a aglutinantes adecuados para la preparación de agentes abrasivos son, por ejemplo:

- buena adhesión, tanto al sustrato como a la partícula abrasiva
- curable rápida y cuidadosamente
- menor esfuerzo posible del material de soporte
- alta resistencia al calor
- fluidez aumentada durante la aplicación
- buenas propiedades mecánicas durante el proceso de esmerilado (filmados duros y resistentes).

La dispersión de acuerdo con la invención cumple estos requisitos de manera completamente satisfactoria. Así, el curado no requiere necesariamente temperaturas elevadas durante su uso, sino que puede realizarse a temperatura ambiente y de manera especialmente ventajosa bajo la acción de microondas. Esto es en particular cuidadoso para el material de soporte y evita una eliminación extrema de agua, mediante lo cual son prescindibles regeneraciones complicadas del material de soporte en zonas climáticas.

El comportamiento de flujo favorable de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación ha demostrado ser especialmente ventajoso cuando la dispersión se usa como capa de cobertura, puesto que posibilita la penetración del aglutinante en los espacios intermedios del grano abrasivo.

De acuerdo con la invención, la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación está libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación, siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos. Los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación ya se han mencionado anteriormente.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención como aglutinante para revestimientos, masas obturadoras, revestimientos cementosos, revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimadores. Como revestimientos no cementosos se conocen, por ejemplo, revestimientos flexibles de techos, revestimientos resistentes a la humedad o emplastes, como masas obturadoras se conocen, por ejemplo, selladores de juntas y como adhesivos se conocen, por ejemplo, adhesivos de montaje, adhesivos de azulejos, adhesivos de contacto o adhesivos de revestimiento del suelo. El experto conoce imprimadores y sirven, por ejemplo, para la preparación de subsuelos de poro grueso, absorbentes y arenosos. Como revestimientos cementosos se conocen, por ejemplo, lechadas impermeabilizantes, revoques, morteros o emplastes de suelo.

Resulta especialmente preferente el uso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención como aglutinante para revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimadores. Preferentemente, los imprimadores también son estables a la congelación-descongelación.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención como aglutinante resistente al frío y/ al calor para revestimientos, masas obturadoras, revestimientos cementosos, revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimadores. Por un aglutinante resistente al frío y/ al calor se entiende un aglutinante que se solidifica durante un proceso de congelación, ventajosamente a una temperatura de 0 °C a - 30 °C, y no se coagula durante un proceso de descongelación, en particular a una temperatura de 0 a 50 °C. En particular, el aglutinante no se coagula en presencia de otros aditivos que están presentes en el caso del uso como aglutinante.

Resulta especialmente preferente el uso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención como aglutinante resistente al frío y/ al calor para revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimadores. Preferentemente, los imprimadores también son estables a la congelación-descongelación.

En el caso del uso de acuerdo con la invención de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención, pueden utilizarse adicionalmente aún sustancias auxiliares o adicionales habituales familiares en tipo y cantidad para el experto para el respectivo uso.

Preferentemente, pueden seleccionarse sustancias auxiliares o adicionales del grupo que consta de un espesante, un biocida, un antiespumante, un agente auxiliar de formación de película, un agente humectante, un disolvente

orgánico soluble en agua, un pigmento o una carga.

Ventajosamente, en el caso del uso de una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación como aglutinante, no aparece ningún otro aditivo estabilizador de congelación-descongelación. Los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación se han mencionado anteriormente.

- 5 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un cuerpo de moldeo a partir de sustratos granulados y/o fibrosos, aplicándose una dispersión estable a la congelación-descongelación obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención o una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención sobre el sustrato granulado y/o fibroso, dado el caso, dándose forma al sustrato granulado y/o fibroso así tratado y, a continuación, sometién dose el sustrato granulado y/o fibroso así obtenido a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de ≥ 110 °C.

10 Los sustratos granulados y/o fibrosos son familiares para el experto. En este sentido, se trata, por ejemplo, de recortes de madera, fibras de madera, fibras de celulosa, fibras textiles, fibras de plástico, fibras de vidrio, fibras minerales o fibras naturales, como yute, lino, cáñamo o sisal, pero también recortes de corcho o arena así como otros compuestos granulados y/o fibrosos naturales y/o sintéticos orgánicos o inorgánicos, cuya mayor extensión en el caso de sustratos granulados asciende a ≤ 10 mm, preferentemente a ≤ 5 mm y en particular a ≤ 2 mm. Evidentemente, el término sustrato también debería incluir materiales no tejidos obtenibles a partir de fibras como, por ejemplo, los denominados materiales no tejidos compactados mecánicamente, por ejemplo, clavados, o químicamente preunidos. En particular, la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención es adecuada como aglutinante (sistema) libre de formaldehído para las fibras anteriormente mencionadas y materiales no tejidos compactados mecánicamente o químicamente preunidos.

15 A este respecto, los componentes esenciales de la dispersión de acuerdo con la invención, es decir, la dispersión acuosa del polímero P y del compuesto sacárido S, en particular en forma de su solución o suspensión, pueden mezclarse homogéneamente antes de la aplicación sobre el sustrato granulado y/o fibroso. También es posible que los dos componentes se mezclen solo inmediatamente antes de la aplicación, por ejemplo, con un mezclador estático y/o dinámico. También es posible aplicar primero la dispersión acuosa del polímero P y después la solución o suspensión acuosa del compuesto sacárido S sobre el sustrato granulado y/o fibroso, realizándose la mezcla sobre el sustrato granulado y/o fibroso. Sin embargo, de manera análoga, puede aplicarse primero la solución acuosa de la suspensión del compuesto sacárido S y después la dispersión acuosa del polímero P sobre el sustrato granulado y/o fibroso. Evidentemente, también deberían estar comprendidas formas mixtas de la aplicación de los dos componentes esenciales.

20 La impregnación del sustrato granulado y/o fibroso puede realizarse, por regla general, de tal manera que la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación se aplique uniformemente sobre la superficie del sustrato granulado y/o fibroso. A este respecto, la cantidad de la dispersión acuosa se selecciona de manera que, por 100 g de sustrato granulado y/o fibroso, se utilicen ≥ 1 g y ≤ 100 g, preferentemente ≥ 2 g y ≤ 50 g y, de manera especialmente preferente, ≥ 5 g y ≤ 30 g, de aglutinante (calculado como la suma de las cantidades totales de polímero P y compuesto sacárido S a base de sustancia sólida). La impregnación del sustrato granulado y/o fibroso es familiar para el experto y se realiza, por ejemplo, por imbibición o pulverización del sustrato granulado y/o fibroso.

25 Tras la impregnación, al sustrato granulado y/o fibroso puede darse, dado el caso, una forma deseada, por ejemplo, por introducción en una prensa o molde calentable. A continuación de esto, el sustrato granulado y/o fibroso impregnado al que se ha dado forma se seca y se cura de modo familiar para el experto.

30 Frecuentemente, el secado o curado del sustrato granulado y/o fibroso impregnado al que, dado el caso, se ha dado forma se realiza en dos etapas de temperatura, realizándose la etapa de secado a una temperatura de < 100 °C, preferentemente ≥ 20 °C y ≤ 90 °C y de manera especialmente preferente ≥ 40 °C y ≤ 80 °C, y la etapa de curado a una temperatura ≥ 110 °C, preferentemente ≥ 130 °C y ≤ 50 °C y de manera especialmente preferente ≥ 250 °C y ≤ 220 °C.

35 Sin embargo, evidentemente también es posible que la etapa de secado y la etapa de curado de los cuerpos de moldeo se realice en una etapa de trabajo, por ejemplo, en una prensa moldeadora.

40 Los cuerpos de moldeo accesibles tras el procedimiento de acuerdo con la invención presentan propiedades ventajosas, en particular una fuerza de rotura transversal mejorada así como un alargamiento transversal considerablemente menor a 180 °C en comparación con los cuerpos de moldeo del estado de la técnica.

45 Por eso, de acuerdo con la presente invención, de manera especialmente ventajosa, la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación es apropiada para la preparación de materiales no tejidos a base de poliéster y/o fibra de vidrio, que son apropiados, por su parte, para la preparación de membranas bituminosas de tejados.

50 A este respecto, la preparación de membranas bituminosas de tejados es familiar para el experto y se realiza en particular por aplicación de betunes licuefactos, dado el caso, modificados, sobre uno o los dos lados de un material no tejido de poliéster y/o fibra de vidrio unido a la dispersión de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención es una formulación estable a la congelación-descongelación que comprende la dispersión estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención, al menos un distribuidor de pigmento, al menos una carga y al menos un espesante.

Resulta especialmente preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que comprende

- 5 - del 1 al 99,9 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- del 0 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 0 al 80 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y
- 10 - del 0 al 5 % en peso de al menos un aditivo,

sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

Resulta en particular preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que comprende

- del 5 al 45 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- 15 - del 0,1 al 3 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 50 al 75 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un espesante, y
- del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo, pudiendo estar incluida agua en la cantidad,

y sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

- 20 Resulta incluso más preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que comprende

- del 39,8 al 70 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 20 al 60 % en peso de al menos una carga,
- 25 - del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y
- del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo, pudiendo estar incluida agua en la cantidad,

y sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

Resulta especialmente preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que consta

- 30 - del 1 al 99,9 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- del 0 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 0 al 80 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y
- del 0 al 5 % en peso de al menos un aditivo,

- 35 sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

Resulta en particular preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que consta

- del 5 al 45 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- del 0,1 al 3 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- 40 - del 50 al 75 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un espesante, y
- del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo, pudiendo estar incluida agua en la cantidad,

y sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

Resulta incluso más preferente una formulación estable a la congelación-descongelación, que consta

- 45 - del 39,8 al 70 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención,
- del 0,1 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 20 al 60 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y
- 50 - del 0 al 20 % en peso de al menos un aditivo, pudiendo estar incluida agua en la cantidad,

y sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

En la formulación estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la invención, pueden estar incluidas adicionalmente aún sustancias auxiliares o adicionales habituales familiares en tipo y cantidad para el experto para el respectivo uso.

5 Preferentemente, pueden seleccionarse sustancias auxiliares o adicionales del grupo que consta de un biocida, un antiespumante, un agente auxiliar de formación de película, un agente humectante, un disolvente orgánico soluble en agua y un pigmento.

Biocidas preferentes son, por ejemplo, clorometilisotiazolinona, 2-metil- o 1,2-bencisotiazolinona así como sus mezclas como, por ejemplo, Actacid® MV o Actacid® MBS 2550.

10 Antiespumantes preferentes son, por ejemplo, antiespumantes de aceite mineral o de aceite de silicona o compuestos oxialquilados como, por ejemplo, Agitan® 282, Agitan® E255, Byk® 93 o Lumiten® EL.

Agentes auxiliares de formación de película son, por ejemplo, espíritu de petróleo, Texanol®, butildiglicol, monobutiléter de dipropilenglicol (Solvenon® DPnB), monobutiléter de tripropilenglicol (Solvenon® TPnB), acetato de butildiglicol o metildiglicol.

15 Agentes humectantes preferentes son, por ejemplo, 2-aminopropanol, acetilendiolos, polifosfonatos. Emulsionantes como, por ejemplo, Lumiten I-SC también pueden utilizarse como agente humectante y pueden usarse emulsionantes como Emulphor FAS 30 o Lutensol TO 89 para mejorar la estabilidad de almacenamiento (modificación de viscosidad/separación de fases).

Disolventes orgánicos solubles en agua preferentes son, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, acetona.

20 Distribuidores de pigmento preferentes son, por ejemplo, polímeros a base de ácidos carboxílicos como, por ejemplo, Pigmentverteiler® NL, Pigmentverteiler® MD20, Dispex® N40 o Dispex® G40.

Espesantes preferentes son, por ejemplo, aquellos a base de poliacrilatos, poliuretanos o polisacáridos, como Borchigel® L75, Tafigel® PUR 40, Viscalex® HV 30, Walocel® MW 40000, Latekoll® D o Latekoll® DS 6269.

El experto conoce cargas o pigmentos (distribuidores de pigmento) preferentes y están enumerados, por ejemplo, en «Pigment- und Füllstoff-Tabellen» Lückert, (2002) editorial Vincentz.

25 Como cargas y aditivos preferentes se consideran en particular silicatos de aluminio, cuarzo, ácido silícico precipitado o pirogénico, que puede estar hidrofobizado, espato ligero y pesado, talco, dolomita, carbonato de calcio así como pigmentos colorante como blanco de titanio, blanco de plomo, amarillo de cromo, minio, amarillo de cinc o negro de humo así como silicato de calcio, sulfato de bario, carbonato de magnesio y silicato de magnesio.

30 Como otras cargas inorgánicas son apropiadas, por ejemplo, partículas de carga como andalucita, silimanita, cianita, mullita, pirofilita, omogolita o alófana. Además, son adecuados compuestos a base de aluminatos de sodio, silicatos como, por ejemplo, silicatos de aluminio, silicatos de calcio o ácidos silícicos (por ejemplo, Aerosil®). Asimismo, son adecuados minerales como tierra de diatomeas, sulfato de calcio (yeso) que no proviene de instalaciones de desulfurado de gases de escape en forma de anhidrita, semihidrato o dihidrato, polvo de cuarzo, gel de sílice, sulfato de bario precipitado o natural, dióxido de titanio, zeolitas, leucita, feldespatos de potasio, biotita, el grupo de sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos, el grupo de sulfatos poco solubles, como yeso, anhidrita o espato pesado, así como minerales de calcio, como calcita.

40 Los materiales inorgánicos mencionados pueden utilizarse individualmente pero también mezclados. Otros materiales adecuados son caolín precipitado o natural, talco, hidróxido de magnesio o de aluminio (para ajustar la clase de inflamabilidad), grafito expandible, fitosilicatos, óxido de cinc así como sales de circonio. Mediante la adición de cargas ligeras, como microesferas huecas de cerámica, esferas de vidrio huecas, esferas de espuma de vidrio, poliestireno expandido o no expandido u otras cargas ligeras, como las que se preparan, por ejemplo, por la empresa Omega-Minerals, se pueden influir parámetros como estabilidad dimensional y densidad.

45 Las partículas de carga presentan un valor x50 para la distribución del tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1 a 120 µm, por ejemplo, aproximadamente de 3 a 60 o aproximadamente de 60 a 90 µm, medido con Sympatec® Helos H 0720 en isopropanol.

50 Son asimismo adecuadas para utilizar partículas de carga orgánicas. Entre estas se incluyen, en particular, polvos de plástico finamente molidos como los que pueden originarse durante el reciclado de plásticos y polvos de plástico como los que son obtenibles a partir de la molienda fina de polímeros elastómeros y durómeros altamente reticulados. Un ejemplo de ello es caucho en polvo, como el que se produce, por ejemplo, por la molienda fina de neumáticos. Otras partículas de carga son fibras de plástico, modificadores de resistencia al impacto, fibras de celulosa o fibras de vidrio (por ejemplo, de la marca Wollastonit®).

La invención se explica con más detalle por los siguientes ejemplos.

Ejemplos**Material y procedimientos**

Se usaron los siguientes componentes:

- 5 acrilato de n-butilo (nBA)
 estireno (S)
 ácido acrílico (AS)
 solución acuosa al 2,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio (solución de NaPS al 2,5 %)
 maltodextrina secada por pulverización a partir de la conversión enzimática de almidón de maíz (C Dry MD01915; C Dry)
- 10 Disponil LDBS20 (ácido de sodio-n-alkil(C10-C13)bencenosulfónico)
 FG (contenido de sustancias sólidas)

Ejemplo comparativo 1

- 15 Una mezcla que consta de 427,5 g de agua, 100 g de maltodextrina secada por pulverización valor DE 16,5 - 19,9; 20 % en peso), 50 g de alimentación 1 y 32 g de alimentación 2 se calentó a 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. A continuación, conservándose los 85 °C y comenzando al mismo tiempo, se suministraron las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 continuamente (alimentación 1 en el plazo de 2,5 h, alimentación 2 en el plazo de 3 h) a la zona de polimerización. A continuación, se polimerizó posteriormente durante una hora adicional (85 °C).

Alimentación 275 g de acrilato de n-butilo (55 % en peso)
 1: 215 g de estireno (43 % en peso)
 10 g de ácido acrílico (2 % en peso)

Alimentación 160 g de solución acuosa al 2,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio (0,8 %
 2: en peso)

- 20 A continuación, se llevó a cabo la desodorización química (85 °C). Para ello, se añadieron 2,2 g de una solución acusa de peróxido de hidrógeno al 25 % (0,11 % en peso de peróxido de hidrógeno) y se agitaron durante 5 min. A continuación, se añadieron el 50 % de una alimentación 3 de 5,49 g de una solución acuosa de ácido ascórbico al 91 % en peso (0,1 % en peso de ácido ascórbico) y 2,85 g de agua y se agitaron durante 10 min, seguido por la adición del 50 % restante de la alimentación 3 y 12,06 g de agua. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró.
- 25

Ejemplo 1

- 30 Una mezcla que consta de 462 g de agua, 200 g de maltodextrina secada por pulverización valor DE 16,5 - 19,9; 50 % en peso), 40 g de alimentación 1 y 25,6 g de alimentación 2 se calentó a 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. A continuación, conservándose los 85 °C y comenzando al mismo tiempo, se suministraron las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 continuamente (alimentación 1 en el plazo de 2,5 h, alimentación 2 en el plazo de 3 h) a la zona de polimerización. A continuación, se polimerizó posteriormente durante una hora adicional (85 °C).

Alimentación 220 g de acrilato de n-butilo (55 % en peso)
 1: 172 g de estireno (43 % en peso)
 8 g de ácido acrílico (2 % en peso)

Alimentación 128 g de solución acuosa al 2,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio (0,8 %
 2: en peso)

- 35 A continuación, se llevó a cabo la desodorización química (85 °C). Para ello, se añadieron 1,76 g de una solución acusa de peróxido de hidrógeno al 25 % (0,11 % en peso de peróxido de hidrógeno) y se agitaron durante 5 min. A continuación, se añadieron el 50 % de una alimentación 3 de 4,4g de una solución acuosa de ácido ascórbico al 91 % en peso (0,1 % en peso de ácido ascórbico) y 2,28g de agua y se agitaron durante 10 min, seguido por la adición del 50 % restante de la alimentación 3 y 9,64g de agua. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró.

Ejemplo comparativo 2

40 Una mezcla que consta de 200g de agua, 25 g de maltodextrina secada por pulverización valor DE 16,5 - 19,9; 5 %

5 en peso), 70,6g de alimentación 1 y 10,2g de alimentación 2 se calentó a 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. A continuación, conservándose los 85 °C y comenzando al mismo tiempo, se suministraron las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 continuamente (alimentación 1 en el plazo de 2,5 h, alimentación 2 en el plazo de 3 h) a la zona de polimerización. A continuación, se polimerizó posteriormente durante una hora adicional (85 °C).

Alimentación 1: 450 g de acrilato de n-butilo (90 % en peso)
 40 g de estireno (8 % en peso)
 10 g de ácido acrílico (2 % en peso)
 198 g de agua
 7,5 g de solución de Disponil LDBS 20 al 20 % (0,3 % en peso de Disponil LDBS 20)

Alimentación 2: 104,2 g de solución acuosa al 2,4 % en peso de peroxodisulfato de sodio (0,5 % en peso)

10 A continuación, se llevó a cabo la desodorización química (85 °C). Para ello, se añadieron 2,2 g de una solución acusa de peróxido de hidrógeno al 25 % (0,11 % en peso de peróxido de hidrógeno) y se agitaron durante 5 min. A continuación, se añadieron el 50 % de una alimentación 3 de 5,49 g de una solución acuosa de ácido ascórbico al 91 % en peso (0,1 % en peso de ácido ascórbico) y 2,85 g de agua y se agitaron durante 10 min, seguido por la adición del 50 % restante de la alimentación 3 y 14,89g de agua. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró.

Ejemplo 2

15 Una mezcla que consta de 200g de agua, 200 g de maltodextrina secada por pulverización valor DE 16,5 - 19,9; 40 % en peso), 70,5g de alimentación 1 y 10,2g de alimentación 2 se calentó a 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 min. A continuación, conservándose los 85 °C y comenzando al mismo tiempo, se suministraron las cantidades restantes de las alimentaciones 1 y 2 continuamente (alimentación 1 en el plazo de 2,5 h, alimentación 2 en el plazo de 3 h) a la zona de polimerización. A continuación, se polimerizó posteriormente durante una hora adicional (85 °C).

Alimentación 1: 250 g de acrilato de n-butilo (50 % en peso)
 225 g de estireno (45 % en peso)
 25 g de ácido acrílico (5 % en peso)
 202 g de agua
 2,5 g de solución de Disponil LDBS 20 al 20 % (0,1 % en peso de Disponil LDBS 20)

Alimentación 2: 104,2 g de solución acuosa al 2,4 % en peso de peroxodisulfato de sodio (0,5 % en peso)

20 A continuación, se llevó a cabo la desodorización química (85 °C). Para ello, se añadieron 2,2 g de una solución acusa de peróxido de hidrógeno al 25 % (0,11 % en peso de peróxido de hidrógeno) y se agitaron durante 5 min. A continuación, se añadieron el 50 % de una alimentación 3 de 5,49 g de una solución acuosa de ácido ascórbico al 91 % en peso (0,1 % en peso de ácido ascórbico) y 2,85 g de agua y se agitaron durante 10 min, seguido por la adición del 50 % restante de la alimentación 3 y 188,89g de agua. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró.

Tabla 1

Dispersiones - Ensayo de estabilidad congelación-descongelación	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Ciclos de congelación-descongelación				
1/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	coagulada	coagulada	estable	estable
2/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	-	-	estable	estable
3/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	-	-	estable	estable

(continuación)

Dispersiones - Ensayo de estabilidad congelación-descongelación	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
4/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	-	-	estable	Estable
5/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	-	-	estable	estable
Contenido de sustancia sólida	49,5 %	49,4 %	50,0 %	48,2 %

Como es evidente en la tabla 1, los ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención presentan una fase estable tras cinco ciclos a -20 °C durante 24 h y 23 °C en 24 h, mientras que los ejemplos comparativos 1 y 2 se coagulan.

5

Tabla 2

Formulación de aglutinante	1	2	3	4
Ejemplo comparativo 1	63	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	63	-	-
Ejemplo 2	-	-	63	-
Ejemplo 1	-	-	-	63
Ajustado a pH = 8 con NaOH	sí	sí	sí	sí
Dispex® CX 4231	1	1	1	1
Omyacarb® 5 GU	33	33	33	33
Rheovis® AS 1130	3	3	3	3
Total	100	100	100	100
Ensayo				
Ciclos de congelación-descongelación				
1/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	estable	estable	estable	estable
2/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	estable	coagulada	estable	estable
3/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	estable	coagulada	estable	estable
4/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	estable	-	estable	estable
5/ 24 h a -20 °C, 24 h 23 °C	estable	-	estable	estable

Nombre del producto (en tabla 2)
(ejemplos comparativos 1 - 2; ejemplos 1 - 2)

Dispex® DX 4231

Omyacarb® 5 GU

Rheovis® AS 1130

Función

Aglutinante

Distribuidor de pigmento

Carga

Espesante

Proveedor

BASF SE

BASF SE

Omya GmbH, 50968 Colonia

BASF SE

Como es evidente en la tabla 2, las formulaciones de aglutinante 1, 3 y 4 de acuerdo con la invención presentan una fase estable tras cinco ciclos a -20 °C durante 24 h y 23 °C en 24 h, mientras que el ejemplo 2 se coagula.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación que comprende las etapas de:

a) facilitar una mezcla A que comprende

- 5
- del 20 al 79,5 % en peso de al menos un éster de monómeros A etilénicamente insaturados,
 - del 20 al 79,5 % en peso de al menos un monómero B etilénicamente insaturado, que se diferencia del monómero A,
 - del 0,5 al 5 % en peso de al menos un monómero C etilénicamente insaturado que contiene grupos ácidos, dando por resultado la cantidad total de los monómeros A a C el 100 % en peso,

10 b) facilitar del 20 al 55 % en peso de al menos un compuesto sacárido S, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse, siendo el compuesto sacárido S maltodextrina y presentando valores DE de 3 a 20 y un peso molecular ponderado medio de 15 000 - 30 000 g/mol,

c) facilitar del 20 al 150 % en peso de disolventes solubles en agua y/o agua W, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

15 d) facilitar del 0,1 al 2 % en peso de al menos un iniciador de polimerización I, con respecto a la cantidad de los monómeros A a C que van a polimerizarse,

e) polimerizar los monómeros A a C en presencia de S, W e I para formar el polímero P,

20 exponiéndose la dispersión acuosa al menos a un procedimiento de congelación y descongelación, estando la dispersión libre de aditivos estabilizadores de congelación-descongelación y siendo los aditivos estabilizadores de congelación-descongelación emulsionantes aniónicos, catiónicos o no iónicos.

2. Procedimiento para preparar una dispersión según la reivindicación 1, facilitándose y polimerizándose del 5 al 15 % en peso de la cantidad total de la mezcla A, y del 4 al 8 % en peso de la cantidad total del iniciador de polimerización I y del 25 al 35 % en peso de la cantidad total del agua W y añadiéndose durante un período de 6 h el resto de la mezcla A, del iniciador de polimerización I y del agua W.

25 3. Dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación obtenible según un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.

4. Uso de una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación según la reivindicación 3 como aglutinante para revestimientos, masas obturadoras, revestimientos cementosos, revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimaciones.

30 5. Uso de una dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación según la reivindicación 3 como aglutinante resistente al frío y/o al calor para revestimientos, masas obturadoras, revestimientos cementosos, revestimientos no cementosos, adhesivos e imprimaciones.

35 6. Procedimiento para preparar un cuerpo de moldeo a partir de sustratos granulados y/o fibrosos, aplicándose una dispersión estable a la congelación-descongelación según la reivindicación 3 sobre el sustrato granulado y/o fibroso, dado el caso, dándose forma al sustrato granulado y/o fibroso así tratado y, a continuación, sometándose el sustrato granulado y/o fibroso así obtenido a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de ≥ 110 °C.

7. Formulación estable a la congelación-descongelación que comprende la dispersión estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la reivindicación 3, al menos un distribuidor de pigmento, al menos una carga y al menos un espesante.

40 8. Formulación estable a la congelación-descongelación que comprende

- del 1 al 99,9 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la reivindicación 3,
- del 0 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
- del 0 al 80 % en peso de al menos una carga,
- del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y
- del 0 al 5 % en peso de al menos un aditivo,

sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.

9. Formulación estable a la congelación-descongelación que consta

- 50
- del 1 al 99,9 % en peso de la dispersión acuosa estable a la congelación-descongelación de acuerdo con la reivindicación 3,
 - del 0 al 5 % en peso de al menos un distribuidor de pigmento,
 - del 0 al 80 % en peso de al menos una carga,
 - del 0,1 al 10 % en peso de al menos un espesante, y

- del 0 al 5 % en peso de al menos un aditivo,
sumando la cantidad total de los componentes el 100 % en peso.