

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 918**

51 Int. Cl.:

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2016 PCT/EP2016/059349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184650**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2016 E 16721384 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3298092**

54 Título: **Polímeros para revestimientos repelentes de suciedad**

30 Prioridad:

21.05.2015 DE 102015209381

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

16.05.2019

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**HASHEMZADEH, ABDULMAJID y
HOFFMANN, ARMIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 712 918 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

Polímeros para revestimientos repelentes de suciedad

5 La invención se refiere a polímeros a base de acrilatos en forma de dispersiones acuosas a base de acrilatos en forma de dispersiones acuosas o en polvos redispersables en agua, a procedimientos para su producción, así como a agentes de revestimiento acuosos que contienen los polímeros citados anteriormente, y a su empleo para la producción de revestimientos repelentes de suciedad.

10 Los revestimientos repelentes de suciedad sirven para proteger de la suciedad sustratos revestidos con los mismos. Sustratos porosos o absorbentes, como madera, hormigón, piedra natural o sintética, tienen una marcada tendencia a la suciedad, sobre todo en contacto con líquidos, en especial con líquidos de color, como café, té o aceites. La suciedad, o bien la formación de manchas de color sobre el sustrato se puede efectuar en este caso mediante extracción de sustancias de color del sustrato o mediante introducción de sustancias de color en el sustrato. Para prevenir tales problemas se han propuesto diferentes revestimientos repelentes de suciedad. De este modo, el documento EP-A 1 926 787 enseña agentes de revestimiento basados en aglutinantes de látex poliméricos que contienen fosfatos como emulsionantes aniónicos. También el documento WO-A 98/10026 enseña polímeros de estireno, acrilatos, así como ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, estabilizados aniómicamente a tal efecto. Para la mejora de la resistencia a la suciedad de revestimientos de cemento, el documento WO-A 2011/128232 recomienda distribuir sustancias de construcción secas que contienen polvos poliméricos redispersables sobre sustratos de cemento aún no endurecidos completamente. El documento EP 2 010 467 B1 da a conocer revestimientos basados en agua que contienen polímeros basados en acrilato de C8-C12-alcilo, acrilonitrilo, y en caso dado otros monómeros.

Alternativamente, también se ha propuesto mejorar la aptitud para lavado de suciedades mediante modificación de los revestimientos con aditivos. A tal efecto, el documento DE-A 197 07 219 enseña agentes de revestimiento acuosos que contienen compuestos orgánicos de silicio de bajo peso molecular como componente esencial, además de cualquier polímero orgánico filmógeno.

25 También se han descrito frecuentemente pinturas repelentes de suciedad, lavables. De este modo, el documento EP-A1 0 614 955 enseña copolímeros de acrilato de estireno como aditivos para pinturas. Para la mejora del poder enlazante de pigmento y de la resistencia a la abrasión en húmedo de revestimientos pigmentarios, el documento EP-A 1 732 997 recomienda la adición de polímeros, que se basan en determinadas cantidades de los denominados monómeros duros y blandos, así como acrilato de etilhexilo y monómeros que contienen grupos ácidos.

30 No obstante, un problema consiste en poner a disposición revestimientos que protejan los sustratos de la suciedad en el caso de contacto con los más diversos líquidos, a modo de ejemplo en el caso de contacto con líquidos hidrófobos, o bien hidrófilos, como café, té, ketchup, grasas o aceites, es decir, en especial sustancias del sector de productos alimenticios. Este problema es especialmente pronunciado en el caso de sustratos porosos o absorbentes, o en el caso de contacto con líquidos tibios, o incluso calientes.

35 Antes estos antecedentes existía además la tarea de poner a disposición medidas con las que se pudieran mejorar los problemas respecto a la resistencia a la suciedad de sustratos revestidos, citados anteriormente.

Sorprendentemente, la tarea se solucionó con agentes de revestimiento acuosos, que contenían polímeros con la composición de monómeros según la invención.

Son objeto de la invención dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros a base de

- 40 a) acrilato de 2-etilhexilo,
 b) acrilato de n-butilo,
 c) uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o metacrilatos de C1-C4-alcilo, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea Tg de $\geq 50^{\circ}\text{C}$,
 d) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos ácidos,
 45 e) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos silano, y
 f) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica adicionales, diferentes a los monómeros citados anteriormente, con la condición de que los monómeros f) se seleccionen a partir del grupo constituido por acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, monómeros con grupos hidroxilo o CO, N-metilol(met)acrilamida, N-alcóximetil(met)acrilamidas, y comonómeros con poliinsaturación etilénica,

caracterizados por que los polímeros se basan en un 60 a un 99 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a) y en un 1 a un 40 % en peso en acrilato de n-butilo b), referido respectivamente al peso total de los monómeros acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b).

5 Los polímeros se basan en acrilato de 2-etilhexilo a) preferentemente en un 70 a un 96 % en peso, de modo especialmente preferente en un 80 a un 93 % en peso, y del modo más preferente un 85 a un 90 % en peso, referido respectivamente al peso total de los monómeros acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b).

Los polímeros se basan en acrilato de 2-etilhexilo a) en un 20 a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente en un 30 a un 50 % en peso, y del modo más preferente un 35 a un 45 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros.

10 Los polímeros se basan en acrilato de n-butilo b) preferentemente en un 4 a un 30 % en peso, de modo especialmente preferente en un 7 a un 20 % en peso, y del modo más preferente un 10 a un 15 % en peso, referido respectivamente al peso total de los monómeros acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b).

15 Los polímeros se basan en acrilato de n-butilo b) preferentemente en un 1 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente en un 3 a un 15 % en peso, y del modo más preferente en un 4 a un 10 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros.

La proporción ponderal de acrilato de 2-etilhexilo a) respecto a acrilato de n-butilo b) asciende preferentemente de 3 a 1 hasta 15 a 1, de modo especialmente preferente de 5 a 1 hasta 10 a 1, y del modo más preferente de 6 a 1 hasta 7 a 1.

20 Según la invención, los monómeros c) son compuestos aromáticos vinílicos y metacrilatos de C₁- a C₄-alquilo, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea T_g de ≥ 50°C, preferentemente ≥ 80°C.

Son compuestos aromáticos vinílicos preferentes estireno o alfa-metilestireno, así como sus derivados sustituidos en el núcleo. Son monómeros c) preferentes estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo. Son especialmente preferentes estireno y metacrilato de metilo.

25 Los polímeros se basan en monómeros c) preferentemente en un 30 a un 70 % en peso, de modo especialmente preferente en un 40 a un 60 % en peso, y del modo más preferente en un 45 a un 55 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros.

30 En este caso, la selección de monómeros, o bien la selección de proporciones ponderales de comonómeros, se efectúa de modo que resulten las temperaturas de transición vítrea T_g citadas anteriormente. La temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros se puede determinar de modo conocido por medio de DSC (Dynamische Differenz-Thermoanalyse, DIN EN ISO 11357-1/2), a modo de ejemplo con el calorímetro diferencial dinámico DSC1 de la firma Mettler-Toledo en crisol abierto, a una velocidad de calefacción de 10 K/min. Se valora como temperatura de transición vítrea la temperatura en el punto medio de la etapa del diagrama de flujo térmico de la segunda curva de calefacción (punto medio = altura de etapa media). La T_g se puede calcular previamente de manera aproximada también por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se considera: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción másica (% en peso/100) del monómero n, y T_{gn} la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Se indican valores de T_g para homopolímeros en el manual de polímeros, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975). La proporción de monómeros individuales, en especial las proporciones de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de n-butilo, en los polímeros se puede determinar con métodos rutinarios analíticos, como por ejemplo por medio de espectroscopía NMR.

45 En el caso de los monómeros d) se puede tratar, por ejemplo, de monómeros que portan grupos ácido sulfónico con insaturación etilénica, o preferentemente monómeros que portan grupos ácido carboxílico con insaturación etilénica. Son preferentes ácidos C₃- a C₈-carboxílicos con insaturación etilénica o sus anhídridos, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico y ácido acrilamidoglicólico. También son preferentes ácidos alquil- y arilsulfónicos con insaturación etilénica, como ácido vinilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), acrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, en especial en combinación con ácidos carboxílicos con insaturación etilénica. Los monómeros d) se pueden emplear también en forma de sales, en especial sales alcalino (térreas) o amónicas. Son especialmente preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido

itaónico, ácido maleico y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. En la mayor parte de los casos son preferentes ácido acrílico, y en especial ácido metacrílico.

5 Los monómeros d) preferentes, en especial monómeros d) que portan grupos ácido carboxílico, tienen valores de pKs preferentemente de 3 a 6, y de modo especialmente preferente 4,1 a 5.

10 Los polímeros se basan en monómeros d) preferentemente en un 0,1 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 6 % en peso, de modo más preferente un 1 a un 5 % en peso, y del modo más preferente un 2,5 a un 4,5 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros.

15 Son ejemplos de monómeros e) con insaturación etilénica que portan grupos silano compuestos de la fórmula general

$R^1SiR^{2}_{0-2}(OR^3)_{1-3}$, siendo R^2 un resto C_{1-} a C_{3-} alquilo, un resto C_{1-} a C_{3-} alcoxi o halógeno, a modo de ejemplo cloro o bromo, R^1 tiene el significado $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ con R^4 como resto de carbono con 1 a 10 átomos de C, R^3 es un resto alquilo no ramificado o ramificado, en caso dado sustituido, con 1 a 12 átomos de C, preferentemente 1 a 3 átomos de C. Como es sabido, en este caso el átomo de silicio Si es tetravalente.

20 Son preferentes γ -acril, o bien γ -metacriloxipropiltri(alcoxisilanos), α -metacriloximetiltri(alcoxi)silanos, γ -metacriloxipropilmetildi(alcoxi)silanos, vinilalquildi(alcoxi)silanos y viniltri(alcoxi)silanos, pudiéndose emplear como grupos alcoxi, a modo de ejemplo, restos metoxi, etoxi, isopropoxi, metoxietilen-, etoxietilen-, metoxipropilenglicoléter, o bien etoxipropilenglicoléter. Son monómeros e) especialmente preferentes viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltripropoxisilano, viniltriisopropoxisilano, vinil-tris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, viniltributoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropil-tris(2-metoxietoxi)silano, viniltris-(2-metoxietoxi)silano, alilviniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, vinildimetiletoxisilano, vinilisobutildimetoxisilano, viniltriisopropiloxisilano, viniltributoxisilano, viniltrihexiloxisilano, vinilmetoxidihexiloxisilano, viniltriociloxisilano, vinildimetoxiiciloxisilano, vinilmetoxidiociloxisilano, vinilmetoxidilauriloxisilano y vinildimetoxilauriloxisilano.

30 En la mayor parte de los casos, como alcoxisilanos insaturados son preferentes viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriisopropoxisilano, vinilmetildietoxisilano, viniltris-(1-metoxi)-isopropoxisilano, metacriloxipropil-tris(2-metoxietoxi)-silano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano y metacriloximetiltrimetoxisilano. Son preferentes vinilsilanos, es decir, silanos que contienen grupos vinilo.

35 Los polímeros se basan en monómeros e) preferentemente en un 0 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 3 % en peso, y en la mayor parte de los casos preferentemente un 0,5 a un 1,5 % en peso de monómeros e), referido respectivamente al peso total de los polímeros.

40 En el caso de los monómeros f) con insaturación etilénica ulteriores, diferentes a los monómeros citados anteriormente, se trata de uno o varios monómeros f1), seleccionados a partir del grupo que comprende acrilato de n-hexilo o metacrilato de n-hexilo.

45 A modo de ejemplo, los polímeros se basan en monómeros f1) en un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 10 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros. No obstante, también se puede prescindir de monómeros f1).

50 En el caso de los monómeros f) con insaturación etilénica ulteriores, diferentes a los monómeros citados anteriormente, también uno o varios monómeros f2) se pueden seleccionar alternativamente a partir del grupo que comprende monómeros con insaturación etilénica con grupos hidroxilo o CO, a modo de ejemplo metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo, como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos como diacetonaacrilamida o acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo; N-metilol(met)acrilamida o N-(alcoximetil)(met)acrilamidas, como N-(isobutoximetil)-acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA) o N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMMA); comonómeros con poliinsaturación etilénica, a modo de ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo, isocianurato de trialilo o cianurato de trialilo.

60 Los polímeros se basan en monómeros f2) preferentemente en un 0,1 a un 10 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 5 % en peso, referido respectivamente al peso total de los polímeros. Del modo más preferente no se emplean monómeros f2), en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo.

Los polímeros se pueden basar también en monómeros sustituidos con flúor con insaturación etilénica; no obstante, los polímeros no se basan en monómeros sustituidos con flúor con insaturación etilénica.

Los polímeros tienen temperaturas de transición vítrea T_g preferentemente de 10 a 40°C, y de modo especialmente preferente de 15 a 30°C.

- 5 Otro objeto de la presente invención son procedimientos para la producción de polímeros en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua mediante polimerización en emulsión iniciada a través de radicales en medio acuoso de
- a) acrilato de 2-etilhexilo,
 - b) acrilato de n-butilo,
 - 10 c) uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o metacrilatos de C1 a C4-alquilo, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea T_g de $\geq 50^\circ\text{C}$,
 - d) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos ácidos,
 - e) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos silano, y
 - 15 f) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica adicionales, diferentes a los monómeros citados anteriormente,

con la condición de que los monómeros f) se seleccionen a partir del grupo constituido por acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, monómeros con grupos hidroxilo o CO, N-metilol(met)acrilamida, N-alcoximetil(met)acrilamidas, y comonómeros con poliinsaturación etilénica,

y

- 20 en caso dado secado subsiguiente, caracterizados por se emplea un 60 a un 99 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a) y un 1 a un 40 % en peso en acrilato de n-butilo b), referido respectivamente al peso total de los monómeros acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b), y un 20 a un 60 % en peso, referido al peso total de los polímeros, de acrilato de 2-etilhexilo a).

- 25 La temperatura de polimerización se sitúa preferentemente entre 40°C y 100°C, de modo especialmente preferente entre 60°C y 90°C. En la copolimerización se trabaja en general a presiones entre 0,5 bar y 7 bar.

- 30 La polimerización se efectúa preferentemente a valores de pH de 2 a 7, de modo especialmente preferente de 3 a 5, y se puede ajustar, a modo de ejemplo, con los habituales ácidos, bases o tampones orgánicos o inorgánicos habituales, como ácido fosfórico, ácido carbónico, ácidos carboxílicos o amoníaco, o sus sales. Tras la polimerización se neutraliza preferentemente. Las dispersiones de polímero presentan valores de pH preferentemente de 6 a 10, de modo especialmente preferente de 6 a 8, y del modo más preferente de 7. Esto es ventajoso para la solución de la tarea según la invención.

- 35 La iniciación de la polimerización se puede efectuar, a modo de ejemplo, con los iniciadores hidrosolubles, o bien solubles en monómeros, usuales para la polimerización en emulsión, o combinaciones de iniciadores redox. Son ejemplos de iniciadores hidrosolubles las sales sódicas, potásicas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxodifosfato potásico, peroxopivalato de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo. Son ejemplos de iniciadores solubles en monómeros peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoilo. Los citados iniciadores se emplean en general en una cantidad de un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 40 1 % en peso, y del modo más preferente un 0,1 a un 0,5 % en peso, referido respectivamente al peso total de los monómeros.

- 45 Como iniciadores redox se emplean preferentemente combinaciones de los citados iniciadores y agentes reductores. Son agentes reductores apropiados, a modo de ejemplo, los sulfitos y bisulfitos de metales alcalinos y de amonio, a modo de ejemplo sulfito sódico, los derivados de ácido sulfoxílico, como sulfoxilatos de formaldehído de cinc o álcali, a modo de ejemplo hidroximetanosulfonato sódico, y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor asciende en general a un 0,015 hasta un 3 % en peso, referido respectivamente al peso total de los monómeros.

- 50 Para el control del peso molecular, durante la polimerización se pueden emplear sustancias reguladoras. Si se emplean reguladores, éstos se utilizan habitualmente en cantidades entre un 0,1 y un 1,0 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 0,6 % en peso, y del modo más preferente un 0,3 a un 0,5 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar. Las sustancias reguladoras se pueden dosificar por separado, o también mezcladas previamente con componentes de reacción. Son ejemplos de tales sustancias n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, isopropanol y acetaldehído.
- 55

En general se polimeriza en presencia de emulsionantes. Habitualmente se emplea un 0,1 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 4 % en peso, y del modo más preferente un 0,5 a un 3 % en peso de emulsionantes, referido al peso total de monómeros empleados en total. En general, son emulsionantes apropiados emulsionantes aniónicos, emulsionantes no iónicos, y en especial emulsionantes aniónicos, a modo de ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, como alquilsulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, alquil- o ariletersulfatos con 8 a 18 átomos de C en el resto hidrófobo y hasta 40 unidades óxido de etileno o de propileno, alquil- o alquilarilsulfonatos con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semiésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes, o alquilfenoles, o agentes tensioactivos no iónicos, como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades óxido de etileno. Son especialmente preferentes alquilsulfatos, en especial laurilsulfatos. Tal empleo de emulsionantes es ventajoso para la solución de la tarea según la invención.

Los emulsionantes no iónicos se emplean preferentemente en ≤ 3 % en peso, y de modo especialmente preferente ≤ 1 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados en total. En la mayor parte de los casos no se emplean emulsionantes aniónicos preferentemente. La proporción de emulsionantes aniónicos asciende preferentemente a un 50 hasta un 100 % en peso, y de modo especialmente preferente un 70 a un 100 % en peso, referido respectivamente al peso total de emulsionantes empleados para la polimerización. En la mayor parte de los casos se emplean exclusivamente emulsionantes aniónicos como emulsionantes.

También se puede polimerizar en presencia de un 0 a un 10 % en peso, en especial un 0,1 a un 7 % en peso de coloides de protección, referido al peso total de los monómeros empleados en total, como por ejemplo alcoholes polivinílicos, preferentemente se polimeriza en ausencia de coloides de protección.

Una vez concluida la polimerización se puede polimerizar adicionalmente aplicando métodos conocidos para la eliminación de monómeros residuales, en general mediante polimerización subsiguiente iniciada con catalizador redox. Los monómeros residuales volátiles se pueden eliminar también por medio de destilación, preferentemente bajo presión reducida, y en caso dado bajo barrido o paso de gases de arrastre inertes, como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Las dispersiones acuosas obtenibles de este modo tienen un contenido en producto sólido preferentemente de un 20 a un 70 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 30 a un 60 % en peso.

Las dispersiones acuosas no contienen coloides de protección preferentemente.

Los polímeros en forma de dispersiones acuosas tienen diámetro de partícula medio preferentemente de 40 y 200 nm, y de modo especialmente preferente 60 y 120 nm (determinación por medio del aparato de medición Beckmann Coulter LS según ISO 13320 (PIDS)).

Para la producción de polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones acuosas se pueden secar, en caso dado tras adición de coloides de protección como adyuvante de secado, a modo de ejemplo por medio de secado en lecho turbulento, liofilizado o secado por pulverización. Las dispersiones se secan por pulverización preferentemente. En este caso, el secado por pulverización se puede llevar en instalaciones de secado por pulverización habituales, pudiéndose efectuar la atomización, a modo de ejemplo, por medio de toberas de una, dos o varias sustancias, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se selecciona generalmente en el intervalo de 45°C a 120°C, preferentemente 60°C a 90°C, según instalación, Tg de la resina y grado de secado deseado.

Por regla general, el adyuvante de secado se emplea en una cantidad total de un 3 a un 30 % en peso, referido a los componentes poliméricos de la dispersión. La cantidad total de coloide de protección antes del proceso de secado asciende preferentemente a un 3 hasta un 30 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 20 % en peso, referido a la proporción de polímero. Son adyuvantes de secado apropiados, a modo de ejemplo, alcoholes polivinílicos.

En la atomización, frecuentemente se ha mostrado conveniente un contenido de hasta un 3 % en peso de agente antiespumante. Para el aumento de la capacidad de almacenaje mediante mejora de la estabilidad de bloqueo, el polvo obtenido se puede dotar de un agente antibloqueo (agente antiaglomerante), preferentemente hasta un 30 % en peso, referido al peso total de los componente polímeros. Son ejemplos de agentes antibloqueo carbonato de Ca, o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, en especial ácido silícico hidrófobo, caolines, silicatos con tamaños de partícula preferentemente en el intervalo de 10 nm a 10 μ m.

La viscosidad de la alimentación a atomizar se ajusta a través del contenido en producto sólido, preferentemente de modo que se obtiene un valor de < 500 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), de modo especialmente preferente < 250 mPas. El contenido en producto sólido de la dispersión a atomizar asciende preferentemente a > 35 %, de modo especialmente preferente a > 40 %.

Para la mejora de las propiedades técnicas de aplicación se pueden añadir otros aditivos, a modo de ejemplo en la atomización. Otros componentes de composiciones de polvo polimérico redispersables, contenidos en formas de realización preferentes, son pigmentos, cargas, estabilizadores de espuma, agentes de hidrofobización.

5 El diámetro de partícula medio de los polímeros en forma de su polvo se sitúa preferentemente entre 20 y 200 micrómetros, de modo especialmente preferente entre 40 y 120 micrómetros, y del modo más preferente entre 60 y 100 micrómetros (determinación según Coulter).

10 Otro objeto de la invención son agentes de revestimiento acuosos que contienen uno o varios polímeros según la invención, agua, y en caso dado uno o varios aditivos.

Otro objeto de la invención es el empleo de polímeros según la invención para la producción de revestimientos repelentes de suciedad.

15 Los agentes de revestimiento acuosos contienen preferentemente un 10 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente un 50 a un 100 % en peso, y del modo más preferente de un 80 a un 100 % en peso de polímeros según la invención, referido al peso anhidro de los agentes de revestimiento acuosos. Los polímeros según la invención se pueden emplear en forma de dispersiones acuosas o en polvos redispersables en agua.

20 Los agentes de revestimiento acuosos contienen preferentemente un 30 a un 90 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 40 a un 85 % en peso de agua, referido al peso total de los agentes de revestimiento acuosos.

25 Son ejemplos de aditivos agentes de hidrofobización, como ceras o siliconas, agentes espesantes, agentes de mateado, antiespumantes, modificadores de reología, agentes anticongelantes, adyuvantes filmógenos, agentes humectantes, agentes tensioactivos adicionales, biocidas, plastificantes, o agentes aglutinantes poliméricos diferentes a los polímeros según la invención. Los agentes de revestimiento acuosos contienen preferentemente un 0 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,1 a un 10 % en peso de aditivos, referido al peso anhidro de los agentes de revestimiento acuosos. En una forma de realización preferente, los agentes de revestimiento acuosos contienen ≤ 2 % en peso, de modo más preferente ≤ 1 % en peso de plastificantes, referido respectivamente al peso anhidro de los agentes de revestimiento acuosos. Del modo más preferente, los agentes de revestimiento acuosos no contienen plastificantes.

35 Por lo demás, los agentes de revestimiento acuosos pueden contener pigmentos, colorantes o cargas. En el caso de los agentes de revestimiento acuosos se trata de barnices transparentes. Los barnices transparentes no contienen preferentemente pigmentos o colorantes, y de modo especialmente preferente no contienen cargas.

Los agentes de revestimiento acuosos no contienen preferentemente coloides de protección.

40 La producción de los agentes de revestimiento acuosos no está vinculada a ningún procedimiento especial, y se puede efectuar de modo convencional, a modo de ejemplo mediante mezclado de los componentes del agente de revestimiento acuoso en mezcladores habituales.

45 La aplicación de los agentes de revestimiento acuosos no está vinculada a ningún procedimiento especial, y se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante extensión, a modo de ejemplo por medio de pincel, rodillo o mopas, emplaste, procedimientos de impresión, pulverización o inyección.

50 Son ejemplos de sustratos madera o materiales de madera, a modo de ejemplo revestimientos de pared de madera o muebles, sustratos minerales, como hormigón, pavimentos, revoque o yeso, cerámica, piedra natural o sintética. En este caso, los sustratos pueden ser también porosos o absorbentes.

55 Los agentes de revestimiento acuosos se pueden aplicar sobre sustratos no tratados o tratados previamente. Los sustratos tratados previamente están ya recubiertos, a modo de ejemplo, con uno o varios agentes de revestimiento diferentes a los agentes de revestimiento acuosos según la invención, como por ejemplo con una pintura, una capa de imprimación o un imprimador. No obstante, los agentes de revestimiento acuosos se pueden aplicar también directamente sobre el sustrato, es decir, como primer agente de revestimiento. Preferentemente, sobre revestimientos basados en agentes de revestimientos acuosos según la invención no se aplica ningún agente de revestimiento ulterior. Por lo tanto, el revestimiento según la invención es el acabado.

60 Los revestimientos basados en agente de revestimiento acuosos según la invención tienen grosores de capa preferentemente de 0,01 a 50 μm .

Con las dispersiones poliméricas o los polvos poliméricos según la invención se pueden obtener revestimientos con propiedades repelentes de suciedad o resistentes a suciedad ventajosas, incluso en el caso de contaminación de los revestimientos con líquidos de polaridad completamente diferente, como por ejemplo café, té, ketchup, grasas o aceites del sector de productos alimenticios, o también aceite mineral o tintas acuosas. Se puede obtener incluso una resistencia a la suciedad en contacto con líquidos tibios o calientes. Las suciedades ocasionadas eventualmente por líquidos se pueden lavar completamente o al menos en parte. Los revestimientos según la invención muestran también una estabilidad en UV ventajosa. Además, los revestimientos según la invención disponen también de una elevada resistencia a la abrasión. Sorprendentemente, estos efectos se pueden obtener con la composición según la invención de polímeros según la invención.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación ulterior de la invención, sin limitar la misma de ningún modo.

Descripción de métodos para la caracterización de dispersiones poliméricas:

Contenido en producto sólido:

Determinación según la norma DIN EN ISO 3251 en el armario secador durante 20°C a 150°C.

Viscosidad de Brookfield:

Determinación con un viscosímetro de Brookfield, tras temperado a 23°C, bajo empleo de husillo 1, a 20 revoluciones por minuto.

Tamaño de partícula promedio en peso:

La determinación se efectuó con el aparato de medición Beckmann Coulter LS según la norma ISO 13320 (PIDS).

Ejemplo 1 (Ej. 1):

En un reactor con 3 litros de volumen se dispusieron 1,104 kg de agua desionizada, 1,23 g de peroxodisulfato potásico, 12,3 g de laurilsulfato sódico y 0,7 g de amoníaco (al 12,5 % en agua) en atmósfera de nitrógeno, y se calentó a 40°C bajo agitación. Al alcanzar 40°C se añadió al reactor la siguiente mezcla de monómeros 1:

Mezcla de monómeros 1:

Acrilato de n-butilo	9,8 g
Acrilato de etilhexilo	65,1 g
Ácido metacrílico	4,9 g
Metacrilato de metilo	42,3 g
Estireno	40,7 g.

A continuación se aumentó la temperatura a 80°C. 30 minutos después de alcanzar 80°C se añadió con dosificación al reactor la siguiente mezcla de monómeros 2 durante 150 minutos, y la siguiente disolución de peroxodisulfato potásico durante 180 minutos:

Mezcla de monómeros 2:

Acrilato de n-butilo	39,5 g
Acrilato de etilhexilo	263,1 g
Ácido metacrílico	19,7 g
Metacrilato de metilo	171,0 g
Estireno	164,5 g.

Disolución de peroxodisulfato potásico:

Peroxodisulfato potásico	1,64 g
--------------------------	--------

ES 2 712 918 T3

Agua	53,30 g.
------	----------

Una vez concluida la dosificación se agitó durante dos horas a 85°C. El valor de pH se mantuvo en el intervalo de 3 a 4,5 durante la polimerización. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el valor de pH a 7 con disolución de amoníaco acuosa.

5 La dispersión de polímero obtenida de este modo tenía un contenido en producto sólido de un 41,5 %, una viscosidad de Brookfield de 219 mPa.s, así como un tamaño de partícula promedio en peso de 69 nm.

Ejemplo 2 (Ej. 2):

10 Como el Ejemplo 1, a diferencia de emplear adicionalmente un 1,0 % en peso de viniltrióxosilano, referido al peso total de los monómeros empleados en suma, añadiéndose el viniltrióxosilano de manera proporcional cuantitativamente a partes iguales de mezcla de monómeros 1 y mezcla de monómeros 2.

15 La dispersión de polímero obtenida de este modo tenía un contenido en producto sólido de un 41,3 %, una viscosidad de Brookfield de 234 mPa.s, así como un tamaño de partícula promedio en peso de 71 nm.

Ejemplo 3 (Ej. 3):

20 Como el Ejemplo 1, a diferencia de emplear las siguientes mezclas de monómeros 1 y 2:

Mezcla de monómeros 1:

Acrilato de n-butilo	37,5 g
Acrilato de etilhexilo	37,5 g
Ácido metacrílico	4,9 g
Metacrilato de metilo	42,3 g
Estireno	40,7 g.

25 Mezcla de monómeros 2:

Acrilato de n-butilo	151,3 g
Acrilato de etilhexilo	151,3 g
Ácido metacrílico	19,7 g
Metacrilato de metilo	171,0 g
Estireno	164,5 g.

30 La dispersión de polímero obtenida de este modo tenía un contenido en producto sólido de un 41,5 %, una viscosidad de Brookfield de 225 mPa.s, así como un tamaño de partícula promedio en peso de 75 nm.

Producción de cuerpos de ensayo:

35 La dispersión de polímero respectiva se diluyó a un contenido en producto sólido de un 20 % mediante adición de agua, y después se aplicó sobre un cuerpo de ensayo con un pincel. El subsiguiente secado mediante almacenaje de dos semanas en condiciones normales según la norma DIN50014 proporcionó los cuerpos de ensayo.

Ensayo de la tendencia a la suciedad:

40 Sobre los cuerpos de ensayo se aplicaron respectivamente tres manchas de ketchup, mostaza, aceite de girasol, vinagre balsámico y café caliente, así como té negro caliente (90 a 95°C). Después de 24 horas de almacenaje bajo condiciones normales según la norma DIN50014 se lavó con agua la superficie del respectivo cuerpo de ensayo tratada de este modo, y se secó de nuevo. El grado de suciedad de la superficie del cuerpo de ensayo desecado se valoró visualmente por medio del siguiente sistema de calificaciones:

1 = ningún tipo de residuo de suciedad identificable;

2 = en el caso de una o dos sustancias trazas reducidas de restos de suciedad identificables;

3 = en el caso de tres o cuatro sustancias trazas reducidas de restos de suciedad identificables;

4 = restos de suciedad convenientemente identificables en la superficie en las seis sustancias en su totalidad;

5 = las seis sustancias aplicadas en su totalidad han penetrado en gran medida en el cuerpo de ensayo; los restos de suciedad de las seis sustancias en su totalidad se observan muy claramente en la superficie del cuerpo de ensayo.

Los resultados del ensayo se reúnen en la Tabla 1.

Tabla 1: tendencia a la suciedad de los cuerpos de ensayo:

Cuerpo de ensayo tratado con:	Agente de suciedad					
	Ketchup	Café caliente	Té negro caliente	Aceite	Vinagre balsámico	Mostaza
-	4	4	4	5	5	5
Dispersión Ej. comp. 3	2	3	2	2	3	3
Dispersión Ej.1	1	2	1	2	2	3
Dispersión Ej. 2	1	1	1	2	2	2

De la Tabla 1 se desprende que, en base a la composición de polímeros según la invención, se mejoró la resistencia a la suciedad de los cuerpos de ensayo frente a sustancias hidrófilas, como ketchup, vinagre balsámico, café y té, y además se obtuvo una extraordinaria resistencia a la suciedad frente a suciedad lipófila. Los cuerpos de ensayo revestidos según la invención muestran en total una resistencia a la suciedad extraordinaria y equilibrada, frente a contaminaciones tanto hidrófilas como también lipófilas.

Ensayo de la resistencia a la abrasión:

La resistencia a la abrasión del respectivo cuerpo de ensayo se determinó según la norma EN 13892 parte 5 ("Determinación de la resistencia frente al esfuerzo por rodadura de pavimentos para capas útiles"). Se llevaron a cabo 10000 ciclos de abrasión. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2: resistencia a la abrasión de los cuerpos de ensayo:

	Superficie del cuerpo de ensayo tratada con		
	-	Dispersión Ej.2	Dispersión Ej. comp.3
Cantidad de abrasión [g]	14,4	2,5	5,5

La Tabla 2 demuestra que se redujo la abrasión mediante el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros a base de

- 5 a) acrilato de 2-etilhexilo,
 b) acrilato de n-butilo,
 c) uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o metacrilatos de C₁ a C₄-alquilo, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea T_g de ≥ 50°C,
 d) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos ácidos,
 e) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos silano, y
 10 f) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica adicionales, diferentes a los monómeros citados anteriormente, con la condición de que los monómeros f) se seleccionen a partir del grupo constituido por acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, monómeros con grupos hidroxilo o CO, N-metilol(met)acrilamida, N-alcoximetil(met)acrilamidas, y comonómeros con poliinsaturación etilénica,

15 caracterizados por que los polímeros se basan en un 60 a un 99 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a) y en un 1 a un 40 % en peso en acrilato de n-butilo b), refiriéndose los datos en % en peso respectivamente al peso total de acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b), y basándose los polímeros en acrilato de 2-etilhexilo a) en un 20 a un 60 % en peso, referido al peso total de los polímeros.

20 2.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1, caracterizados por que los polímeros se basan en un 70 a un 96 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a), referido al peso total de acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b).

25 3.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que los polímeros se basan en un 30 a un 50 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a), referido al peso total de los polímeros.

4.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1 a 3, caracterizados por que los polímeros se basan en un 1 a un 20 % en peso en acrilato de n-butilo b), referido al peso total de los polímeros.

30 5.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1 a 4, caracterizados por que se selecciona uno o varios monómeros c) a partir del grupo que comprende estireno, alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de laurilo y acrilato de estearilo.

35 6.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1 a 5, caracterizados por que uno o varios monómeros d) portan un grupo ácido sulfónico y/o un grupo ácido carboxílico.

40 7.- Dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua de polímeros según la reivindicación 1 a 6, caracterizados por que uno o varios monómeros e) con insaturación etilénica que portan grupos silano son compuestos de la fórmula general $R^1SiR^{2-0-2}(OR^3)_{1-3}$, donde R¹ tiene el significado CH₂=CR⁴-(CH₂)₀₋₁ o CH₂=CR⁴CO₂(CH₂)₁₋₃ con R⁴ como resto de carbono con 1 a 10 átomos de C, R² es un resto C₁- a C₃-alquilo, un resto C₁- a C₃-alcoxi o halógeno, R³ es un resto alquilo no ramificado o ramificado, en caso dado sustituido, con 1 a 12 átomos de C.

45 8.- Procedimiento para la producción de polímeros en forma de dispersiones acuosas o polvos redispersables en agua por medio de polimerización en emulsión iniciada a través de radicales en medio acuoso de

- a) acrilato de 2-etilhexilo,
 b) acrilato de n-butilo,
 50 c) uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o metacrilatos de C₁ a C₄-alquilo, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea T_g de ≥ 50°C,
 d) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos ácidos,
 e) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que portan grupos silano, y
 f) en caso dado uno o varios monómeros con insaturación etilénica adicionales, diferentes a los monómeros citados anteriormente, con la condición de que los monómeros f) se seleccionen a partir del grupo
 55 constituido por acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, monómeros con grupos hidroxilo o CO, N-metilol(met)acrilamida, N-alcoximetil(met)acrilamidas, y comonómeros con poliinsaturación etilénica, y

en caso dado secado subsiguiente, caracterizados por se emplea

un 60 a un 99 % en peso en acrilato de 2-etilhexilo a) y

un 1 a un 40 % en peso en acrilato de n-butilo b),

refiriéndose los datos en % en peso respectivamente al peso total de acrilato de etilhexilo a) y acrilato de n-butilo b), y basándose los polímeros en acrilato de 2-etilhexilo a) en un 20 a un 60 % en peso, referido al peso total de los polímeros.

5

9.- Agente de revestimiento acuoso que contiene uno o varios polímeros de la reivindicación 1 a 7, agua, y uno o varios aditivos.

10.- Dispersiones acuosas de polímeros según la reivindicación 1 a 7 o agentes de revestimiento acuosos según la reivindicación 9, caracterizados por que las dispersiones acuosas y los agentes de revestimiento acuosos no contienen coloides de protección.

10

11.- Empleo de polímeros de la reivindicación 1 a 7 para la producción de revestimientos repelentes de suciedad.