

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 411**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C09J 101/00 (2006.01)

C09J 103/00 (2006.01)

C09J 105/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2015 PCT/EP2015/065946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008834**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2015 E 15734710 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3169738**

54 Título: **Aglutinante para adhesivos para coberturas de piso**

30 Prioridad:

15.07.2014 EP 14177022

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

04.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOUILLOT, LISA;
WILMS, VALERIE;
URIBE AROCHA, PAOLA;
RÜLLMANN, MAXIMILIAN y
GERST, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 411 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

Aglutinante para adhesivos para coberturas de piso

La presente invención se refiere a una dispersión de polimerizado, que comprende A) por lo menos una primera fase que contiene a) al menos un polimerizado P, constituido por 1 a 99,9 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A, 0 a 20 % en peso de al menos un nitrilo o de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B, 0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica que tiene grupos ácido, como monómero C, 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que causa entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y que es diferente de los monómeros A a C, como monómero D, 0 a 20 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E, en la que la suma de la cantidad total de los monómeros A a E da como resultado 100 % en peso, a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero, b) 10 a 60 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S, y B) una segunda fase que contiene c) por lo menos un solvente. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, un polvo de polimerización, una formulación adhesiva que comprende la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, así como el uso como adhesivo de la formulación de acuerdo con la invención.

Las dispersiones de polimerizado, en particular dispersiones acuosas de polimerizado, son conocidas en general. Al respecto, son sistemas fluidos, que contienen distribuidas de manera dispersa partículas de polimerizado como fase dispersa en el medio acuoso de dispersión. Estas partículas de polimerizado consisten en varias cadenas de polimerizado sumergidas una dentro de otra y son denominadas también como látex de polímero. Las dispersiones acuosas de polimerizado son usadas en una multiplicidad de aplicaciones técnicas por ejemplo como aglutinante.

Los requerimientos básicos para los adhesivos, aglutinantes y también para adhesivos para coberturas para pisos, son una buena adhesión del adhesivo al sustrato y una buena cohesión, es decir una buena unión en la capa de adhesivo. La optimización simultánea de estas propiedades plantea problemas, puesto que por regla general un mejoramiento de las propiedades de adhesión está acompañado y contraría con una disolución de las propiedades de cohesión de un adhesivo.

Para adhesivos para coberturas para pisos deben considerarse, aparte de los requerimientos mecánicos, las emisiones. Estas deberían mantenerse tan bajas como sea posible, lo cual se logra cuando se evitan en la formulación los solventes y solventes de alto punto de ebullición. Respecto a esto, como estado de la técnica son válidos los siguientes aglutinantes acuosos para adhesivos para coberturas para pisos: WO2007020201, US7112626, DE19725038.

El documento WO 2012/117017 A1 describe una composición acuosa de aglutinante, que contiene en forma de copolímero

- a) al menos un polimerizado P, constituido por al menos un monómero con insaturación etilénica que tiene grupos ácido, al menos un nitrilo o dinitrilo de ácido carboxílico con insaturación etilénica, al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento con al menos dos grupos no conjugados con insaturación etilénica, al menos una amida de ácido mono o dicarboxílico C₃ a C₆ con un insaturación etilénica α,β , al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≤ 30 °C y que se diferencia de los monómeros mencionados previamente, y al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C el cual se diferencia así mismo de los monómeros procedentes, y
- b) al menos un compuesto sacárido S.

Esta composición aglutinante puede ser usada, entre otros, como aglutinante para pegantes o adhesivos para coberturas para pisos. Al respecto, sin embargo no todas las propiedades de adhesivo son satisfactorias, lo cual es atribuible a la composición de aglutinante, puesto que ella contiene al menos 30 % en peso de un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C.

Para adhesivos para coberturas para pisos son importantes en particular las propiedades de adhesión en húmedo y en seco. Es decir, que el adhesivo tiene que exhibir una adherencia suficiente tanto en los primeros minutos después de la colocación del adhesivo, como también después de tiempo más prolongado de ventilación. Estas dos propiedades, que son denominadas como desarrollo de adhesión en húmedo y adhesión rápida en seco, son contrarias. El mejoramiento de una propiedad ha tenido hasta ahora como consecuencia siempre el deterioro de la respectiva otra propiedad.

Por ello, el objetivo de la presente invención consistió en preparar una dispersión de polimerizado, que corrigiera las desventajas del estado de la técnica. En particular debería prepararse una dispersión de polimerizado que se basara de manera ventajosa en un polimerizado en emulsión y fuera adecuado como aglutinante para un adhesivo, en particular un adhesivo para coberturas para pisos. Con una formulación de adhesivo así puede alcanzarse una
5 mejorada adhesión rápida en seco para valores obtenidos de desarrollo de adhesión en húmedo.

El objetivo se logra mediante una dispersión de polimerizado, que comprende

A) por lo menos una primera fase que contiene

a) al menos un polimerizado P, constituido exclusivamente por 1 a 99,9 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A,

10 0 a 20 % en peso de al menos un nitrilo o de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B,

0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, que tiene grupos ácido, como monómero C,

15 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y el cual es diferente de los monómeros A a C, como monómero D, 0 a 10 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y el cual se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E, elegido de entre el grupo consistente en estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-tert.-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, etilmetacrilato, isobutilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, tert.-butilviniléter o ciclohexilviniléter, en el que la suma de la cantidad total de los monómeros A a E da como resultado 100 % en peso,

a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero,

25 b) 10 a 60 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S, y

B) una segunda fase que contiene

c) por lo menos un solvente.

El objetivo es logrado además mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la formulación de acuerdo con la invención para la
30 adhesión y el uso de acuerdo con la invención de la formulación, como adhesivo de acuerdo con las características de las reivindicaciones.

En el sentido de la presente invención, se entiende por una dispersión un conglomerado de sustancias, que no están unidas mutuamente de forma química. Al respecto, una sustancia (fase dispersada, fase dispersa o fase secundaria) es distribuida tan finamente como sea posible en otra sustancia (agente de dispersión, agente
35 dispersante, fase continua o medio de dispersión).

En el sentido de la presente invención, la primera fase puede representar la fase dispersa y la segunda fase el medio de dispersión.

Al respecto, el polimerizado P y el solvente, por ejemplo agua, pueden formar una dispersión. Al respecto, el polimerizado P puede estar presente en forma sólida o líquida. De modo preferido el polimerizado P está presente
40 en forma sólida. La dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención puede también ser denominada como dispersión acuosa de polimerizado o polimerizado en emulsión acuosa.

En el sentido de la presente invención, puede entenderse por un polimerizado P, una mezcla de polímeros, que surge por una reacción de formación de monómeros hasta dar macromoléculas.

En el sentido de la presente invención, "polimerizado P, constituido por", significa que el polimerizado está constituido exclusivamente por los monómeros A y C y dado el caso por los monómeros B, D y E. Preferiblemente el polimerizado P está constituido por los monómeros consistentes en los monómeros A y C y dado el caso B, D y E.
45

La preparación del polimerizado P es en principio familiar para el experto y ocurre por ejemplo mediante polimerización de los monómeros A a E por radicales de acuerdo con el procedimiento de polimerización en

ausencia de solvente, en emulsión, en solución, por precipitación o en suspensión, en el que sin embargo se prefiere la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. Por ello, de acuerdo con la invención, de manera ventajosa puede dispersarse el polimerizado P en un medio acuoso, es decir puede usarse en forma de una dispersión acuosa de polimerizado. La ejecución de las polimerizaciones de monómeros en emulsión en un medio acuoso, iniciadas por radicales es descrita frecuentemente y por ello suficientemente conocida por los expertos [para ello véase polimerización en emulsión en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y ss. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 ss. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 ss. (1972); D. Diederich, Chemie en unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre comúnmente de modo que se distribuyen de manera dispersa en el medio acuoso los monómeros con insaturación etilénica, dado el caso usando agentes auxiliares de dispersión, como emulsificantes y/o coloides protectores, y se realiza la polimerización por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales, soluble en agua. Frecuentemente, en las dispersiones acuosas de polimerizado obtenidas se disminuyen los contenidos residuales de monómeros con insaturación etilénica que no reaccionaron, mediante procedimientos químicos y/o físicos así mismo conocidos por los expertos [véase por ejemplo 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 sólidos del polimerizado mediante dilución o concentración o se añaden a la dispersión acuosa de polimerizado otros aditivos corrientes, como por ejemplo bactericidas, aditivos para modificar la espuma o la viscosidad. De esta forma general de operar puede diferenciarse la preparación de una dispersión acuosa del polimerizado P de acuerdo con la presente invención, solamente por el uso específico de los monómeros A a E mencionados anteriormente. Al respecto, es evidente que para la preparación del polimerizado P, en el marco del presente documento también deberían incluirse formas de operar por semilla, en etapas, de disparo y gradiente, familiares para el experto.

Evidentemente, en principio se preparan dispersiones acuosas de polimerizado también en forma de las denominadas dispersiones secundarias de polimerizado (para la preparación principal de dispersiones secundarias de polimerizado véase por ejemplo Eckersley et al., Am. Chem. Soc, Div. Polymer Chemistry, 1977, 38(2), páginas 630, 631, US-A 3360599, US-A 3238173, US-A 3726824, US-A 3734686 o US-A 6207756). La preparación de las dispersiones acuosas secundarias de polimerizado ocurre al respecto por regla general de modo que los polimerizados P preparados de acuerdo con el procedimiento en ausencia de solvente o por polimerización en solución, son disueltos en un solvente orgánico adecuado y se dispersan en un medio acuoso, con formación de (mini)emulsiones acuosas de polímeros/solvente. La subsiguiente separación de solvente suministra las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado.

De acuerdo con la invención, es una dispersión (acuosa) de polimerizado, es decir el polímero está presente como fase dispersa en forma de partículas finamente divididas, en una fase continua. La fase continua puede contener, aparte de agua así como de las sustancias auxiliares usadas normalmente en la preparación, como sustancias con actividad superficial (emulsificantes), ácidos, bases, productos de descomposición de la reacción de polimerización, compuestos desodorantes y reguladores de peso molecular, aún pequeñas cantidades de solventes orgánicos miscibles en agua. Normalmente, la cantidad de estos componentes mencionados no supera 5 % en peso, referida al peso total de la dispersión de polimerizado. Normalmente, la cantidad de los componentes individuales respectivos no supera 1,5 % en peso, referida al peso total de la dispersión de polimerizado.

Como iniciadores de polimerización entran en consideración todos los que están en capacidad de desencadenar una polimerización acuosa por radicales, en particular una polimerización en emulsión. Al respecto pueden ser tanto peróxidos, por ejemplo de metales alcalinos o H_2O_2 , como también ser compuestos azo.

En la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención pueden estar presentes los productos de degradación de un iniciador de polimerización. Este puede ser el caso por ejemplo después de la reacción de polimerización.

Son adecuados también sistemas combinados, que están compuestos por al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo tert.-butilhidroperóxido y la sal del metal sodio de ácido hidroximetanosulfónico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. Además son adecuados sistemas combinados, que además contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede ocurrir en varios estados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, en el que en lugar de ácido ascórbico frecuentemente se usa también la sal de metal sodio del ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o bisulfito metálico de sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido o peróxidoisulfato de metal alcalino y/o peróxidoisulfato de amonio. En los sistemas combinados puede ser conveniente usar como componente reductor, el compuesto sacárido S.

particular la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida, monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueniilo. Al respecto, son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica α,β , entre los cuales se prefieren los ácidos acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados, alquilenglicoldiacrilatos y -
 5 dimetacrilatos como etilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato así como propilenglicoldiacrilato, divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, metilénbissacrilamida, ciclopentadienilacrilato o trialilcianurato.

Son grupos funcionales de entrecruzamiento por ejemplo grupos ceto, aldehído y/o acetoacetoxycarbonilo y los agentes de entrecruzamiento formulados, añadidos a continuación pueden comprender una poliamina o polihidrazida como dihidrazida de ácido adípico (ADDH), dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isoformondiamina y 4,7-dioxadecano-1,1-O-diamina o un agente de entrecruzamiento que porta grupos funcionales semi-carbazida o hidrazina. De modo alternativo, el polímero podría portar grupos funcionales hidrazida y el agente de entrecruzamiento formulado a continuación podría contener grupos
 10 funcionales ceto.

Los grupos funcionales pueden ser también funciones carboxilo y el agente de entrecruzamiento formulado a continuación podría contener grupos funcionales aziridina, epóxido o carbodiimida, o los grupos funcionales pueden ser también grupos funcionales silano y el agente de entrecruzamiento formulado a continuación puede contener así mismo grupos funcionales silano.

Los grupos funcionales pueden ser también grupos ureido y el agente de entrecruzamiento añadido a continuación un polialdehído, por ejemplo un α,ω -dialdehído que exhibe uno a diez átomos de C como glioxal, glutardialdehído o malondialdehído o sus acetales y semiacetales, véase el documento EP 0789724.

Al respecto, el entrecruzamiento tiene lugar bien sea por reacción o por adición de otro agente de entrecruzamiento. Preferiblemente, el entrecruzamiento tiene lugar justo después de la verdadera formación de
 25 película.

Como monómeros D se prefieren monómeros con grupos funcionales silano como viniltrióxosilano, viniltriisopropoxisilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano o vinilsilanos oligoméricos (por ejemplo Dynasilan 6490, Evonik). Además, como monómeros D se prefieren monómeros con grupos con acetoacetoxycarbonilo como diacetonaacrilamida con agentes de entrecruzamiento formulados, añadidos a
 30 continuación, como por ejemplo dihidrazida de ácido adípico (ADDH). Además, se prefieren acetoacetoxietilmetacrilato, glicidilmetacrilato y ureidometacrilato. De modo particular, se prefieren viniltrióxosilano así como la combinación de diacetonaacrilamida con dihidrazida de ácido adípico.

Al respecto, es importante no usar demasiado agente de entrecruzamiento adicional, puesto que esto puede conducir a residuos de agente de entrecruzamiento. Por otro lado, muy poco agente de entrecruzamiento puede conducir a un recubrimiento soluble. Al respecto, es importante no usar mucho agente de entrecruzamiento
 35 adicional, puesto que esto puede conducir a residuos de agente de entrecruzamiento. Por otro lado, muy poco agente de entrecruzamiento puede conducir a un recubrimiento soluble.

De modo preferido, el monómero D comprende de 0,01 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento, preferido de modo muy particular de 0,05 a
 40 3 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento.

Como monómeros E entran en consideración todos los monómeros con insaturación, cuyos homopolimerizados exhiben una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencian de los monómeros A a D. Son monómeros E adecuados estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-
 45 tertbutilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, etilmetacrilato, isobutilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, tert.-butilviniléter o ciclohexilviniléter.

De modo preferido, el monómero E comprende de 1 a 10 % en peso de un monómero con insaturación etilénica.

La suma de los monómeros A a E en el polimerizado P da como resultado 100 % en peso. En otras palabras, las fracciones correspondientes de los monómeros A a E dan como resultado en total 100 % en peso, para formar el
 50 polimerizado P.

En el marco de este documento, se entiende por un compuesto sacárido S, los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes de azúcar así como productos de sustitución y derivados de los compuestos mencionados anteriormente. En el sentido de la presente invención, pueden entenderse por el compuesto sacárido S también

- "almidones sacarificados " o "sacáridos". Al respecto, los monosacáridos son compuestos orgánicos de la fórmula general $C_nH_{2n}O_n$, en la que n representa un número entero 5, 6, 7, 8 o 9. Estos monosacáridos son denominados también como pentosas, hexosas, heptosas, octosas o nonosas, en los que estos compuestos se subdividen en las correspondientes aldosas, que exhiben un grupo aldehído o cetosas, que exhiben un grupo ceto. De modo correspondiente, los monosacáridos comprenden aldo o cetopentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas. Los compuestos de monosacárido preferidos de acuerdo con la invención son las pentosas y hexosas que ocurren también en la naturaleza, en las que se prefieren en particular glucosa, manosa, galactosa y/o xilosa. Evidentemente, de acuerdo con la invención se incluyen también todos los estereoisómeros de todos los monosacáridos mencionados anteriormente.
- 10 Los compuestos que están constituidos por al menos dos pero máximo diez unidades estructurales de monosacárido mediante enlaces glicosídicos, son denominados como oligosacáridos. Los oligosacáridos preferidos son los disacáridos, entre los cuales se prefieren de modo particular la lactosa, maltosa y/o sacarosa. Evidentemente, deberían incluirse de acuerdo con la invención también todos los estereoisómeros de todos los oligosacáridos mencionados anteriormente.
- 15 Los compuestos sacáridos, que están constituidos por más de diez unidades estructurales de monosacárido, son denominados en el marco de este documento como compuestos de polisacárido. Al respecto, los compuestos de polisacárido pueden estar constituidos por los elementos estructurales de un monosacárido (denominados homoglicanos) o los elementos estructurales de dos o varios monosacáridos diferentes (denominados heteroglicanos). De acuerdo con la invención, preferiblemente se usan homoglicanos. Entre los homoglicanos se prefieren en particular los almidones, que están constituidos por unidades de [alfa]-D-glucosa. Los almidones consisten en los polisacáridos amilosa (unidades de D-glucosa, que están unidas mutuamente de modo α -1,4-glicosídico) y amilopectina (unidades de D-glucosa, que están unidas mutuamente de modo α -1,4- y adicionalmente en aproximadamente 4 % de modo α -1,6-glicosídico). Los almidones que se encuentran en la naturaleza comúnmente contienen aproximadamente 20 a 30 % en peso de amilosa y aproximadamente 70 a 80 % en peso de amilopectina. Mediante cultivo y variando de acuerdo con el tipo de planta, puede modificarse la relación entre amilosa y amilopectina.
- 25 Los alcoholes de azúcar son productos de hidrogenación de las aldo o cetopentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas mencionadas anteriormente, que exhiben la fórmula general $C_nH_{2n}O_n$, en la que n representa un número entero 5, 6, 7, 8 o 9. Los alcoholes de azúcar preferidos son manitol, lactitol, sorbitol y/o xilitol. Evidentemente deberían incluirse también de acuerdo con la invención todos los estereoisómeros de todos los alcoholes de azúcar mencionados anteriormente.
- 30 Evidentemente, el concepto compuesto sacárido S comprende también productos de sustitución y derivados de los compuestos y mono-, oligo y polisacáridos mencionados anteriormente así como de los alcoholes de azúcar. Al respecto, se entiende por los productos de sustitución de un compuesto sacárido S, aquellos en los cuales al menos un grupo hidroxilo del compuesto sacárido S fue funcionalizado por ejemplo mediante esterificación, formación de éter, oxidación, etc., manteniendo la estructura de sacárido.
- 35 Los productos de degradación de almidón obtenibles mediante hidrólisis en fase acuosa, denominados almidones degradados con modificación química, con un promedio ponderado de peso molecular de 2.500 a 25.000, son denominados comúnmente a diferencia de las dextrinas tostadas, como almidones sacarificados y son obtenibles como tales en el comercio (por ejemplo productos de la compañía Cerestar Deutschland GmbH, D-1150 Krefeld 12).
- 40 Tales sacáridos se diferencian químicamente de las denominadas dextrinas tostadas, entre otros porque para una degradación hidrolítica en medio acuoso (comúnmente suspensiones o soluciones), que es realizada por regla general con contenidos de sólidos de 10 a 30 % en peso así como de modo preferido con catálisis ácida o enzimática, esencialmente no se presenta la posibilidad de recombinación y ramificación, lo cual no se expresa finalmente tampoco en otras distribuciones de peso molecular.
- 45 La preparación del compuesto sacárido S (almidón sacarificado) es conocida en general y es descrita entre otros en Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, editorial Behr, Hamburgo 1984, p. 173 y p. 220 ss así como en el documento EP-A 441 197. De modo preferido el compuesto sacárido S que va a ser usado de acuerdo con la invención es uno cuyo promedio ponderado de peso molecular M_w está en el intervalo de 4.000 a 16.000, de modo particular, preferiblemente en el intervalo de 6.500 a 13.000.
- 50 El compuesto sacárido S que va a ser usado de acuerdo con la invención es normalmente completamente soluble en agua a temperatura ambiente, en el que el límite de solubilidad está por regla general por encima de 50 % en peso, lo cual prueba ser particularmente ventajoso para la preparación de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención.
- 55

Además, ha probado ser conveniente cuando los sacáridos S que van a ser usados de acuerdo con la invención exhiben una heterogeneidad U (definida como la relación de promedio ponderado de peso molecular M_w a promedio aritmético de peso molecular M_n ; U caracteriza la distribución de peso molecular) en el intervalo de 6 a 12. De modo particularmente ventajoso, U es 7 a 11 y de modo muy particularmente conveniente U es de 8 a 10.

5 Además, es una ventaja cuando la fracción en peso del compuesto sacárido S que va a ser usado de acuerdo con la invención, que exhibe un peso molecular inferior a 1.000, es de al menos 10 % en peso, sin embargo no mayor a 70 % en peso. De modo particular, preferiblemente esta fracción de peso está en el intervalo de 20 a 40 % en peso.

10 Como almidones de partida para la preparación del compuesto sacárido S que va a ser usado de acuerdo con la invención, son adecuados todos los almidones nativos, como almidones de cereales (por ejemplo maíz, trigo, arroz o mijo), almidones de tubérculos y raíces (por ejemplo patata, raíz de tapioca o arurruz) o almidón de sagú.

15 Una preferencia esencial del compuesto sacárido S es que respecto a su aplicación, excepto por la hidrólisis parcial de los almidones de partida que conduce en la manera más simple a su preparación, no se requiere ninguna otra modificación química. Sin embargo, evidentemente pueden usarse de acuerdo con la invención también en forma modificada químicamente, por ejemplo mediante formación de éter o esterificación. Esta modificación química puede también ya haber sido ejecutada en el almidón de partida, antes de su degradación. Son posibles esterificaciones, tanto con ácidos inorgánicos como también con orgánicos, sus anhídridos o cloruros. De particular interés son los almidones degradados fosfatados y acetilados. El procedimiento más corriente para la formación de éter es el tratamiento con compuestos orgánicos de halógeno, epóxidos o sulfatos
20 en solución acuosa alcalina. Son éteres particularmente adecuados los alquiléteres, hidroxialquiléteres, carboxialquiléteres y aliletéres. Además, entran en consideración también productos de reacción con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetil amonio.

25 El compuesto sacárido S exhibe por regla general un promedio ponderado de peso molecular en el intervalo de > 1.000 y $< 5.000.000$ g/mol, ventajosamente en el intervalo de > 1.000 y < 500.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo > 3.000 y < 50.000 g/mol y en particular preferiblemente en el intervalo > 5.000 y < 25.000 g/mol. Al respecto, la determinación del promedio ponderado de peso molecular ocurre por medio de la cromatografía de permeación en gel, familiar para el experto, con estándares definidos.

30 Se prefiere cuando el compuesto sacárido S exhibe una solubilidad de > 10 g, ventajosamente > 50 g de y en particular ventajosamente > 100 g de por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Sin embargo están incluidas formas de realización, cuyo compuesto sacárido S exhibe una solubilidad < 10 g de por litro de agua desionizada a 20 °C y presión atmosférica. Dependiendo de la cantidad de estos compuestos sacáridos S usados, éstos pueden estar presentes entonces también en forma de su suspensión acuosa. Si se usa un compuesto sacárido S en modo y forma de manera que está presente como suspensión acuosa, entonces es ventajoso cuando las partículas del compuesto sacárido S suspendidas en el medio acuoso exhiben un diámetro
35 de partícula medio ≤ 5 μm , preferiblemente ≤ 3 μm y en particular preferiblemente ≤ 1 μm . La determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321).

40 La cantidad total del compuesto sacárido S puede ser añadida al medio acuoso de polimerización (monómeros A a E, agua y dado el caso iniciador) antes, durante o después de la polimerización en emulsión de los monómeros A a E de la dispersión acuosa del polimerizado P. Evidentemente, también es posible añadir solamente una cantidad parcial del compuesto sacárido S al medio acuoso de polimerización, antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a E, y añadir la cantidad remanente después de terminar la polimerización en emulsión de la dispersión acuosa del polimerizado P. Si se añade una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto sacárido S antes, durante o después de la polimerización en emulsión de los monómeros A a E, por
45 regla general este puede asumir la función de coloide protector, con lo cual se reduce la cantidad de otros coloides protectores y/o emulsificantes o puede renunciarse a estos dado el caso completamente.

La dispersión de polimerizado comprende 10 a 60 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S. Por ello, la cantidad del compuesto sacárido S es de 10 a 60 partes en peso por 100 partes en peso de polimerizado P.

50 Preferiblemente en la primera fase están presentes 20 a 55 partes en peso de compuesto sacárido S, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, preferido de modo muy particular están presentes 30 a 45 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P.

55 La dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención comprende por lo menos una primera fase, que contiene dado el caso por lo menos una semilla de polímero. Preferiblemente la semilla de polímero puede existir en una cantidad de 0 a 3 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, en particular 0,01 a 3

partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P.

La dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención comprende una segunda fase que contiene c) por lo menos un solvente. Los solventes preferidos son solventes polares próticos. En particular se prefieren alcoholes y agua. Se prefiere de modo muy particular agua. De modo preferido, el solvente corresponde al medio de dispersión.

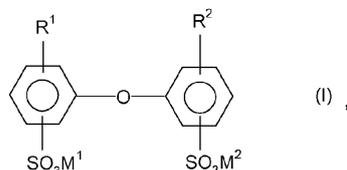
Se prefiere una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, en la cual la dispersión de polimerizado es una dispersión acuosa de polimerizado. Al respecto, se entiende por una dispersión acuosa de polimerizado, una dispersión de polimerizado en la cual el medio de dispersión consiste en hasta por lo menos 50 partes en peso de agua, de modo particular, preferiblemente 90 partes en peso de agua y en particular preferiblemente más de 99 partes en peso de agua.

De modo preferido la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención comprende por lo menos un emulsificante. De manera ventajosa, la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención comprende 0,1 a 10 partes en peso de emulsificante, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, en particular 0,1 a 5 partes en peso de emulsificante. Al respecto, el emulsificante se diferencia del compuesto sacárido S así como de un coloide protector eventualmente usado, que se diferencia del compuesto sacárido S.

Cualquier emulsificante aniónico útil para propósitos de limpieza puede ser adecuado. Estos pueden comprender sales (incluyendo por ejemplo sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido, como sales de mono-, di- y trietanolamina) de los emulsificantes aniónicos de sulfato, sulfonato, carboxilato, succinato y sarcosinato o mezclas de ellas.

Son emulsificantes aniónicos corrientes por ejemplo sales de metales alcalinos y amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico con alcanos etoxilados (grado de EO: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquifenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsificantes aniónicos, han probado ser adecuados además compuestos de la fórmula general (I)



en la que R¹ y R² significan átomos de H o alquilo C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general (I) R¹ y R² significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, en la que R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. M¹ y M² son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en la que se prefiere sodio de modo particular. Son particularmente ventajosos los compuestos (I), en los cuales M¹ y M² son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Frecuentemente se usan mezclas técnicas, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la compañía Dow Chemical Company). Los compuestos (I) son conocidos en general, por ejemplo del documento US-A 4269749, y son obtenibles en el mercado.

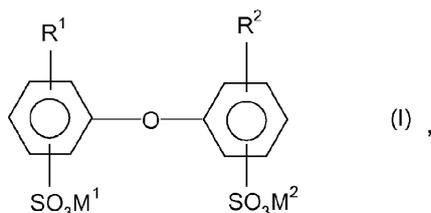
Otros emulsificantes aniónicos adecuados incluyen los isotionatos, como acilisotionatos, N-aciltauratos, amidas grasas de metiltaurida, alquilsuccinatos y sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinatos (en especial monoésteres C₁₂-C₁₈ saturados e insaturados), diésteres de sulfosuccinato (en especial diésteres C₆-C₁₄ saturados e insaturados) y N-acilsarcosinatos. Otros emulsificantes aniónicos de sulfato adecuados incluyen los alquilsulfatos lineales y ramificados, primarios y secundarios, glicerolsulfatos de ácidos grasos, acil C₅-C₁₇-N-(alquil C₁-C₄)- y -N-(hidroxialquil C₁-C₂)glucaminsulfatos, y sulfatos de alquilpolisacáridos, como sulfatos de alquilpoliglucósido.

Otros emulsificantes aniónicos adecuados de sulfonato incluyen las sales de alquil C₂-C₂₂- bencenosulfonatos lineales, en particular alquil C₃-C₁₀-bencenosulfonatos, alquilestersulfonatos, alcano C₂-C₂₂- sulfonatos primarios o secundarios, en particular alcano C₂-C₁₀-sulfonatos, olefin C₆-C₂₄-sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonados, alquiglicerolsulfonatos, glicerolsulfonatos de acilo de ácido graso, glicerolsulfonatos de ácido graso y cualquier mezcla de ellos.

En la presente invención se prefieren emulsificantes elegidos de entre emulsificantes de alquilsulfato- y/o alquilbencenosulfonato de las fórmulas II o III: R⁵OSO₃⁻M⁺ (II) R⁶SO₃⁻M⁺ (III), en la que R⁵ es una unidad alquilo o

alqueno lineal o ramificada con 2 a 22 átomos de carbono, de modo preferido alquil C₃ a C₁₀, o como se encuentra de manera análoga en alquilsulfatos secundarios, R⁶ C₂-C₁₆-alquilbenceno, preferiblemente es C₃-C₁₀-alquilbenceno. M⁺ y M⁻ pueden variar independientemente uno de otro y son elegidos de entre metales alcalinos, metales alcalinotérreos, alcanolamonio y amonio.

- 5 De modo muy particularmente preferido, en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención y/o la formulación de acuerdo con la invención, los emulsificantes son elegidos de entre el grupo consistente en sulfosuccinatos, monoésteres de sulfosuccinato, en particular monoésteres C₁₂-C₁₈ saturados e insaturados, diésteres de sulfosuccinato, en particular diésteres C₆-C₁₄ saturados e insaturados, emulsificantes de la fórmula general (I)



- 10 en la que R¹ y R² son átomos de H o alquilo C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio, y las sales de alquilo C₃-C₁₀-bencenosulfonatos lineales, alcano C₂-C₁₀-sulfonatos primarios o secundarios.

- 15 Son emulsificantes no iónicos convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; radical alquilo: C₅ a C₃₆). Son ejemplos de ello la marca Lutensol® A (etoxilatos de alcohol graso C₁₂C₁₄, grado EO: 3 a 8), marca Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcohol C₁₃C₁₅, grado EO: 3 a 30), marca Lutensol® AT (etoxilatos de alcohol graso C₁₆C₁₈, grado EO: 11 a 80), marca Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcohol C₁₀, grado EO: 3 a 11) y la marca Lutensol® TO (etoxilatos de oxoalcohol C₁₃, grado EO: 3 a 20) de la compañía BASF SE.

- 20 Por regla general, son emulsificantes de catión activo adecuados sales de amonio, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que exhiben un radical alquilo C₆- a C₁₈, alquil C₆- a C₁₈ arilo o heterocíclico. A modo de ejemplo se mencionan dodecilamonio acetato o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los diferentes ésteres de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafina, N-cetilpiridinio sulfato, N-laurilpiridinio sulfato así como N-Cetil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N-octil-N,N,N-trimetilamonio sulfato, N,N-distearil-N,N-dimetilamonio sulfato así como el tensioactivo gemelo N,N'-(laurildimetil)etilendiamindisulfato, sulfatos etoxilados alquil graso de sebo-N-metilamonio y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol® AC de la compañía BASF SE, aproximadamente 11 unidades de óxido de etileno). En H. Stache, Tensid-Taschenbuch, editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989 se encuentran otros numerosos ejemplos. Es conveniente cuando los grupos contrarios aniónicos son tan poco nucleófilos como sea posible, como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, como por ejemplo acetato, trifluoracetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, como por ejemplo metilsulfonato, trifluorometilsulfonato y para-toluenosulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Se prefiere una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, en la cual el monómero B es acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

- 40 Se prefiere una dispersión de polimerizado, en la cual el polimerizado P exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de ≤ -10 °C. De modo particular, se prefiere un polimerizado P, que exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de ≤ -15 °C.

- 45 Mediante variaciones focalizadas del tipo y forma de los monómeros, de acuerdo con la invención es posible para el experto preparar dispersiones de polímero, en particular polimerizados P, cuyos polímeros exhiben una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. En el marco de este documento, se entiende por temperatura T_g de transición vítrea, el punto medio de temperatura de acuerdo con ASTM D 3418-82, determinado mediante análisis térmico diferencial (DSC) [véase también Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel en Farbe und Lack, 82, páginas 125 a 134, 1976].

De acuerdo con 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, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos con entrecruzamiento de máxima debilidad, es válido con buena aproximación:

$$5 \quad 1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ es el fraccionario en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ es la temperatura de transición vítrea del respectivo polimerizado constituido sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolimerizados de la mayoría de monómeros con insaturación etilénica son conocidas (o pueden ser determinadas experimentalmente de manera simple de por sí conocida 25) y es citada por ejemplo en J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3a ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en página Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

Los polimerizados P, en particular accesibles mediante polimerización en emulsión, pueden exhibir en principio temperaturas T_g transición vítrea en el intervalo de ≥ -70 a ≤ -10 °C, en particular de ≥ -70 a ≤ -15 °C.

15 Se prefiere una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención que contiene 45 a 400 % en peso de solvente, referida al 100 % en peso de polimerizado P. De modo particular, se prefiere una dispersión de polimerizado que contiene 45 a 200 % en peso de solvente, en particular preferiblemente 70 a 160 % en peso de solvente, referida al 100 % en peso de polimerizado P.

20 Se prefiere una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención en la cual el compuesto sacárido S es elegido de entre el grupo consistente en almidón, celulosa, guaran, xantano, alginato, pectina, quitosano, goma arábica, gelan o mezclas de ellas.

Preferiblemente, en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención se usa como compuesto sacárido S un almidón, un derivado de almidón y/o sus productos de sustitución.

25 Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el compuesto sacárido S exhibe un valor DE (valor equivalente de dextrosa) en un intervalo de 1 a 40, de modo particular, preferiblemente en un intervalo de 16 a 34 y preferido de modo muy particular un valor de 16 a 20.

El valor DE caracteriza el poder reductor (referido al poder reductor de dextrosa anhidra) y es determinado de acuerdo con DIN 10308, entrega 5,71, del Comité de Normas para Alimentos y Productos Agrícolas (véase también Günther Teggel, Stärke und Stärkederivate, editorial Behr Hamburgo, 1984, p. 305).

30 Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el compuesto sacárido S es maltodextrina. La maltodextrina puede ser una solución de maltodextrina o maltodextrina secada por atomización.

Otro objetivo de la invención es un polvo de polimerizado, obtenible mediante secado de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención. Los correspondientes pasos de secado son conocidos por los expertos, por ejemplo mediante secado por atomización.

35 Preferiblemente, en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el compuesto sacárido S es un jarabe de glucosa y/o un almidón degradado modificado por vía química.

Las maltodextrinas preferidas en el marco de la presente invención exhiben valores DE en el intervalo de 3 a 20 y promedios ponderados de peso molecular de 15.000 a 30.000 g/mol. El jarabe de glucosa preferido así mismo en el marco de la presente invención exhibe valores DE de 20 a 30 y promedios ponderados de peso molecular en el intervalo de 3.000 a 9.000 g/mol. Dependiendo de la fabricación, estos productos surgen en forma de solución acuosa y por ello por regla general también son llevados al mercado como tal. Las soluciones adecuadas de maltodextrina exhiben contenidos de sólidos de 50 a 70 % en peso, las soluciones adecuadas de jarabe de glucosa exhiben contenidos de sólidos de 70 a 95 % en peso. En particular las maltodextrinas son obtenibles sin embargo también en forma secada por atomización como polvo. De acuerdo con la invención se prefieren también almidones degradados modificados por vía química, que exhiben valores DE de 1 a 3 y promedios ponderados de peso molecular M_w de 100.000 a 1.000.000 g/mol y son obtenibles comúnmente como sólido.

De modo preferido, en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención pueden estar presentes otras sustancias auxiliares y/o aditivos. De modo preferido, en la dispersión de polimerizado pueden estar presentes ácido ascórbico, hidróxido de sodio, tert.-butilhidroperóxido, acetónabisulfito de sodio, amoníaco, antiespumante y/o biocidas, en particular en cantidades familiares para los expertos, para dispersiones acuosas de polimerizado. De modo preferido, la cantidad de estos componentes no supera más de 5 % en peso, referida al peso total de la dispersión de polimerizado.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de:

- I.) Preparación de por lo menos una primera fase, que contiene
- al menos un polimerizado P, constituido por
- 5 1 a 99,9 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A,
- 0 a 20 % en peso de al menos un nitrilo de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B,
- 0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica que tiene grupos ácido, como monómero C,
- 10 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y que es diferente de los monómeros A a C, como monómero D,
- 0 a 20 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E,
- en el que la suma de las cantidades totales de los monómeros A a E da como resultado 100 % en peso,
- a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero,
- 15 b) 10 a 60 partes en peso, referida a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S y
- II.) preparación de una segunda fase, que contiene
- c) por lo menos un solvente.

Los monómeros, solventes o compuestos sacáridos S usados preferiblemente fueron mencionados previamente.

- 20 De modo particular, se prefiere un procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de:
- I.) Preparación de por lo menos una primera fase, que contiene
- al menos un polimerizado P, constituido por
- 1 a 92,8 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A,
- 25 7 a 20 % en peso de al menos un nitrilo de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B,
- 0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica que tiene grupos ácido, como monómero C,
- 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y que es diferente de los monómeros A a C, como monómero D,
- 30 0,1 a 20 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E,
- en el que la suma de las cantidades totales de los monómeros A a E da como resultado 100 % en peso,
- a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero,
- 35 b) 10 a 60 partes en peso, referida a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S y
- II.) preparación de una segunda fase, que contiene
- c) por lo menos un solvente.

La preparación de la primera y segunda fases comprende la formación de una dispersión.

- 40 Para la preparación del polimerizado P en la forma de su dispersión acuosa de polimerizado, la cantidad total de

los monómeros A a E puede ser colocada previamente en el medio acuoso de reacción, antes del comienzo de la reacción de polimerización.

5 Sin embargo, también es posible, dado el caso colocar en el medio acuoso de reacción previamente solamente una cantidad parcial de los monómeros A a E y dado el caso la semilla de polímero, antes del inicio de la reacción de polimerización, y entonces durante la polimerización en emulsión por radicales después de comenzar la polimerización bajo condiciones de polimerización, añadir continuamente con corrientes de cantidades constantes o cambiantes, o de modo discontinuo (procedimiento semicontinuo), la cantidad total o la cantidad dado el caso remanente, dependiendo del consumo. Al respecto, la dosificación de los monómeros A a E puede ocurrir como corrientes individuales separadas, como mezcla (parcial) no homogénea u homogénea o como una o varias emulsiones de monómero, simultáneamente o de modo secuencial. De manera ventajosa se dosifican los monómeros A a E en forma de una mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

15 Para la preparación de los polimerizados P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión acuosa de polimerizado, pueden usarse agentes auxiliares de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa en el medio acuoso tanto las gotas de monómero, como también las partículas formadas de polimerizado y así garantizan la estabilidad de la dispersión acuosa de polimerizado generada.

Como agentes de dispersión entran en consideración tanto los coloides protectores como también emulsificantes, usados comúnmente para la ejecución de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales. Los emulsificantes adecuados fueron ya mencionados previamente.

20 Son coloides protectores adecuados por ejemplo polivinilalcoholes, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, derivados de gelatina o copolimerizados que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metales alcalinos, pero también homo y copolimerizados que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos, metacrilatos que portan grupos amino, acrilamidas y/o metacrilamidas. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, 15 Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420, se encuentra una detallada descripción de otros coloides protectores adecuados.

30 Evidentemente pueden usarse también mezclas de coloides protectores y/o emulsificantes. Frecuentemente, como agentes dispersantes se usan exclusivamente emulsificantes, cuyos pesos moleculares relativos están comúnmente por debajo de 1.000, a diferencia de los coloides protectores. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias con actividad superficial, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual en caso de duda puede ser verificado en virtud de pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles mutuamente y con emulsificantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsificantes catiónicos, mientras usualmente los emulsificantes catiónicos y aniónicos no son mutuamente compatibles. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208 se encuentra una vista general de emulsificantes adecuados.

Sin embargo, como agentes auxiliares de dispersión se usan preferiblemente emulsificantes.

40 Los emulsificantes usados preferiblemente como agentes auxiliares de dispersión son usados ventajosamente en una cantidad total $\geq 0,005$ y ≤ 10 % en peso, de modo preferido $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, en particular $\geq 0,5$ y ≤ 4 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros A a E (cantidad total de monómeros).

45 La cantidad total de los coloides protectores usados como agentes auxiliares de dispersión, adicionalmente o en lugar de los emulsificantes, está frecuentemente en $\geq 10,005$ y ≤ 70 % en peso y frecuentemente $\geq 10,01$ y ≤ 65 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros A a E. En el sentido de la presente invención, con la cantidad total de coloide protector se indica la suma del compuesto sacárido S y un coloide protector eventualmente usado, diferente del compuesto sacárido S, aunque no los emulsificantes mencionados anteriormente diferentes de ellos.

50 Para la preparación de los polimerizados P usados de acuerdo con la invención en forma de su dispersión acuosa de polimerizado, puede estar presente previamente la cantidad total de la agente auxiliar de dispersión en el medio acuoso de reacción, antes del inicio de la reacción de polimerización. Por ello, también es posible, dado el caso colocar en el medio acuoso de reacción previamente solamente una cantidad parcial del agente auxiliar de dispersión, antes del inicio de la reacción de polimerización, y entonces durante la polimerización en emulsión por radicales bajo condiciones de polimerización, añadir continuamente o de modo discontinuo (procedimiento semicontinuo), la cantidad total o la cantidad dado el caso remanente de agente auxiliar de dispersión. Así mismo,

55

es posible añadir la cantidad total o una cantidad parcial del agente auxiliar de dispersión, después de terminar la polimerización. Preferiblemente, la adición de la mayoría o de la cantidad total de agente auxiliar de dispersión ocurre en forma de una emulsión acuosa de monómero.

5 El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales ocurre por medio de un iniciador de polimerización por radicales (iniciador por radicales). Al respecto, pueden ser en principio tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di-metales alcalinos o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, potasio o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o dicumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes oxidantes para el sistema iniciador redox entran en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como los correspondientes agentes reductores pueden usarse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo formaldehidosulfoxilato de potasio y/o sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o sodio, de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), sulfato de hierro (II) y amonio, fosfato de hierro (II), enodiolos, como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general, la cantidad de iniciador por radical usado, referida a la cantidad total de monómero, es de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso y en particular preferiblemente 0,2 a 1,5 % en peso.

25 Para la preparación de los polimerizados P usados de acuerdo con la invención, en forma de su dispersión acuosa de polimerizado, puede colocarse previamente la cantidad total de iniciador por radicales en el medio acuoso de reacción, antes del inicio de la reacción de polimerización. Sin embargo, también es posible, dado el caso colocar en el medio acuoso de reacción previamente solamente una cantidad parcial del iniciador por radicales, antes del inicio de la reacción de polimerización, y entonces durante la polimerización en emulsión por radicales bajo condiciones de polimerización, añadir continuamente o de modo discontinuo, la cantidad total o la cantidad dado el caso remanente de acuerdo con el consumo.

30 Se entiende por inicio de la reacción de polimerización el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el recipiente de polimerización, después de la formación de radicales de iniciador por radicales. Al respecto, el inicio de la reacción de polimerización puede ocurrir por adición de iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización en el recipiente de polimerización bajo condiciones de polimerización. Sin embargo, también es posible que se añada una parte o la cantidad total del iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización que contiene los monómeros colocados previamente, en el recipiente de polimerización bajo condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura, y a continuación ajustar condiciones de polimerización en la mezcla acuosa de polimerización. Al respecto, se entiende por condiciones de polimerización en general las temperaturas y presiones, bajo las cuales la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, transcurre con suficiente velocidad de polimerización. En particular dependen del iniciador por radicales usado. De manera ventajosa se eligen cantidad y tipo de iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización, de modo que el iniciador por radicales exhibe un tiempo de semivida < 3 horas, en particular ventajosamente < 1 hora y muy particular ventajosamente < 30 minutos y al respecto están disponibles siempre suficientes radicales iniciadores, para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

45 Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales entra en consideración el intervalo total de 0 a 170 °C. Al respecto, por regla general se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, preferiblemente 60 a 110 °C y en particular preferiblemente 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o mayor a 1 atm [101,3 kPa (absoluta), presión atmosférica], de modo que la temperatura de polimerización puede superar 100 °C y llegar hasta 170 °C. En presencia de monómeros A a E con un bajo punto de ebullición, la polimerización en emulsión es ejecutada de modo preferido bajo presión elevada. Al respecto, la presión puede tomar valores de 120, 150, 200, 500, 1.000, 1.500 kPa (absoluta) o aún mayores. Si la polimerización en emulsión es ejecutada a baja presión, se ajustan presiones de 95 kPa, frecuentemente de 90 kPa y usualmente 85 kPa (absoluta). De manera ventajosa, la polimerización en emulsión acuosa por radicales es ejecutada a 1 atm con exclusión de oxígeno, en particular bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse reguladores de peso molecular. Para ello,

mediante una reacción de terminación de cadena puede reducirse la masa molar del polimerizado (en emulsión). Al respecto, los reguladores están unidos al polímero, en general en el extremo de la cadena.

De modo preferido la cantidad del regulador es 0,01 a 4 partes en peso, de modo particular, preferiblemente 0,05 a 2 partes en peso referida a 100 partes en peso del polimerizado P. Los reguladores adecuados son por ejemplo compuestos con un grupo tiol, como tert.-butilmercaptano, alquilésteres de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, 2-etilhexiltioglicolato, mercaptopropiltrimetoxisilano, n- o tert.-dodecilmercaptano. Los reguladores son en general compuestos de bajo peso molecular con un peso molar < 2.000, en particular < 1.000 g/mol.

De modo particular, como reguladores de peso molecular se prefieren 2-etilhexiltioglicolato y/o tert.-dodecilmercaptano.

La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales puede ser ejecutada también en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia de 0,01 a 3 partes en peso, preferiblemente de 0,02 a 2 partes en peso y preferido de modo muy particular de 0,02 a 1,0 partes en peso de una semilla de polímero, referida en cada caso a 100 partes en peso de polimerizado P.

Una semilla de polímero es usada entonces en particular cuando debiera ajustarse de modo focalizado el tamaño de partícula de la partícula de polímero que va a ser fabricada por medio de una polimerización en emulsión acuosa por radicales (para ello véase por ejemplo US-A 2520959 y US-A 3397165).

En particular se usa una semilla de polímero, cuya partícula de semilla de polímero exhibe una distribución estrecha de tamaño de partícula y promedio ponderado de diámetro $D_w \leq 100$ nm, frecuentemente ≥ 5 nm a ≤ 50 nm y más frecuentemente ≥ 15 nm a ≤ 35 nm. La determinación del promedio ponderado de diámetro de partícula es conocida por el experto y ocurre por ejemplo mediante el procedimiento de ultracentrifuga analítica. En este documento, se entiende por promedio ponderado de diámetro de partícula, el valor D_w50 determinado de acuerdo con el procedimiento de la ultra centrifuga analítica (para ello véase S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation en Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

En el marco de este documento, debería entenderse por distribución estrecha de tamaño de partícula, cuando la relación $[D_w50/DN50]$ del promedio D_w50 ponderado de tamaño de partícula y promedio $DN50$ aritmético de tamaño de partícula, determinados acuerdo con el procedimiento de la ultracentrifuga analítica, es < 2,0, preferiblemente < 1,5 y en particular preferiblemente < 1,2 o < 1,1.

Comúnmente se usa la semilla de polímero en forma de una dispersión acuosa de polimerizado. Los datos de cantidades mencionados anteriormente se refieren al respecto a la fracción de sólidos del polimerizado, de la dispersión acuosa de semilla de polímero.

Si se usa una semilla de polímero, entonces de manera ventajosa se usa una semilla de polímero extraño. A diferencia de una denominada semilla de polímero en situ, que es preparada en el recipiente de reacción antes del inicio de la verdadera polimerización en emulsión y que por regla general exhibe la misma composición de monómeros que el polimerizado preparado mediante la siguiente polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, se entiende por una semilla de polímero extraño una semilla de polímero que fue preparada en una etapa separada de reacción y cuya composición de monómero es diferente de la del polimerizado preparado mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, lo cual sin embargo no significa otra cosa que para la preparación de la semilla de polímero extraño y para la preparación de la dispersión acuosa de polimerizado, se usan diferentes monómeros o mezclas de monómeros con diferente composición. La preparación de una semilla de polímero extraño es familiar para los expertos y ocurre comúnmente de modo que en un recipiente de reacción está presente previamente una cantidad relativamente pequeña de monómeros, así como una cantidad relativamente grande de emulsificantes y a temperatura de reacción se añade una cantidad suficiente de iniciador de polimerización.

De acuerdo con la invención, preferiblemente se usa una semilla de polímero extraño con una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C, comúnmente ≥ 60 °C o ≥ 70 °C y frecuentemente ≥ 80 °C o ≥ 90 °C. En particular se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o una semilla de polímero de polimetilmetacrilato.

La cantidad total de semilla de polímero extraño puede estar presente en el recipiente de polimerización. Sin embargo, también es posible colocar previamente solamente una cantidad parcial de la semilla de polímero extraño en el recipiente de polimerización y añadir la cantidad restante remanente durante la polimerización, conjuntamente con los monómeros A a E. En caso de requerirse, puede añadirse también la cantidad total de semilla de polímero en el curso de la polimerización, de manera continua o como disparos. De modo preferido se

coloca en el recipiente de polimerización previamente la cantidad total de semilla de polímero extraño, antes del inicio de la reacción de polimerización.

De modo preferido el promedio aritmético de tamaño de partícula de la partícula de látex, que consiste en el polimerizado P, el compuesto sacárido S y dado el caso la semilla de polímero, determinado mediante fraccionamiento hidrodinámico, está en un intervalo de ≥ 180 nm a ≤ 800 nm, de modo particular, preferiblemente de ≥ 250 nm a ≤ 700 nm. La determinación del tamaño de partículas ocurrió con ayuda del fraccionamiento hidrodinámico un PSDA (Equipo para el Análisis de Distribución de Tamaño de Partícula) de la compañía Polymer Labs. El cartucho PL0850-1020 tipo columna usado fue operado a un flujo de 2 ml min^{-1} . Las muestras fueron diluidas con la solución de eluyente hasta una absorción de $0,03 \text{ AU} \cdot \mu\text{l}^{-1}$. La muestra es eluida mediante el principio de exclusión de tamaño dependiente del diámetro hidrodinámico. El agente de elución contiene 0,2 % en peso de dodecilo-poli-(etilenglicoleter)23, 0,05 % en peso de dodecilsulfonato de sodio, 0,02 % en peso de dihidrogenofosfato de sodio y 0,02 % en peso de azida de sodio en agua desionizada. El pH está en 5,8. El tiempo de elución es calibrado con látex de PS de calibración. Se mide en el intervalo 20 nm a 1.200 nm. La detección es realizada con un detector UV a una longitud de onda de 254 nm.

Otro objetivo de la presente invención es una formulación acuosa para la adhesión, que comprende i) como aglutinante la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención o el polvo de polimerizado de acuerdo con la invención obtenible a partir de ella mediante secado, en el que el contenido de sólidos proveniente de la dispersión de polimerizado o del polvo de polimerizado en la formulación es de 5 a 90 % en peso, en particular 10 a 30 % en peso, referido al contenido total de sólidos de la formulación. El contenido de sólidos describe la fracción de cantidad no volátil. El contenido de sólidos de una dispersión es determinado por medio de un pesaje con una determinación de humedad con infrarrojo. Para ello se incorpora en el aparato una cantidad de dispersión de polimerizado, se calienta a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y a continuación se mantiene a esta temperatura. Una vez el promedio de desviación en peso está por debajo de 1 mg en un periodo de 140s, termina el procedimiento de medición. La relación de peso después del secado y pesaje original indica el contenido de sólidos de la dispersión de polimerizado. El contenido total de sólidos de la formulación es determinado por cálculo a partir de las cantidades de sustancias añadidas y sus contenidos de sólidos o concentraciones.

La formulación para la adhesión es adecuada por ejemplo como adhesivo para unir por ejemplo mutuamente dos sustratos. Preferiblemente la formulación es adecuada como adhesivo para coberturas para pisos.

La formulación para adhesión de acuerdo con la invención comprende la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención y puede consistir únicamente en esta. Sin embargo, la formulación puede contener, aparte de la dispersión de polimerizado, también otros aditivos, como son corrientes en adhesivos a base de dispersiones acuosas de polimerizado. Entre ellos se cuentan materiales de relleno, colorantes, incluyendo pigmentos, espesantes, biocidas y dado el caso otras sustancias auxiliares. Otros aditivos adecuados para la formulación para adhesión son por ejemplo promotores de adhesividad (materiales pegajosos o resinas pegajosas).

Preferiblemente la formulación de acuerdo con la invención comprende aún adicionalmente ii) por lo menos una sustancia de relleno.

La formulación de acuerdo con la invención comprende 25 a 50 % en peso de por lo menos de un material de relleno, referido a la cantidad total de la formulación, preferiblemente 35 a 45 % en peso de por lo menos un material de relleno, referida a la cantidad total de la formulación.

Son materiales de relleno adecuados por ejemplo aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En dispersiones se prefieren naturalmente materiales de relleno finamente divididos. Los materiales de relleno pueden ser usados como componentes individuales. En la práctica, sin embargo se han probado en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

De modo particular, como material de relleno se usa preferiblemente carbonato de calcio.

Preferiblemente, en la formulación de acuerdo con la invención el material de relleno es carbonato de calcio, con un diámetro de partícula medio de 2 a $50 \mu\text{m}$ o una harina de cuarzo con un tamaño de partícula medio de 3 a $50 \mu\text{m}$ o una combinación de los dos materiales. El promedio de tamaño de partícula puede ser determinado por ejemplo mediante procedimientos de dispersión de luz. Son ejemplos de carbonato de calcio tiza, piedra caliza o mármol de calcita.

Preferiblemente la formulación de acuerdo con la invención comprende aún adicionalmente iii) por lo menos un material pegajoso (promotor de adhesividad).

- 5 Son materiales pegajosos (promotores de adhesividad) adecuados por ejemplo resinas naturales, como resina de colofonia y derivados de ella fabricados mediante dismutación, isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Estos pueden estar presentes en su forma de sal (con por ejemplo iones contrarios mono o polivalentes) o preferiblemente en su forma esterificada. Los alcoholes que son usados para la esterificación, pueden ser mono o polivalentes.
- Además, como materiales pegajosos encuentran aplicación también resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos insaturados de CH, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno y viniltolueno.
- 10 Como materiales pegajosos pueden usarse también poliácridatos, que exhiben un bajo peso molar. De modo preferido los poliácridatos tienen un promedio ponderado de peso molecular M_w inferior a 30.000 g/mol. Los poliácridatos consisten preferiblemente hasta por lo menos 60, en particular por lo menos 80 % en peso en alquil C_1 - C_{10} (met)acrilatos. Así mismo, son materiales pegajosos preferidos los polialquilenglicoles.
- 15 Los materiales pegajosos preferidos son resinas de colofonia naturales o modificadas por vía química, o combinaciones de ellas. Las resinas de colofonia consisten en su parte predominante en ácido abiético o derivados de ácido abiético. De modo particular, se prefieren combinaciones de las resinas de colofonia naturales con las resinas de colofonia modificadas por vía química y polialquilenglicoles. La cantidad en peso del material pegajoso es de modo preferido 0 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 40 % en peso, en particular 5 a 30 % en peso, referida al contenido total de sólidos de la formulación.
- 20 Preferiblemente la formulación de acuerdo con la invención comprende
- i) 20 a 55 % en peso de la dispersión de polimerizado,
 - ii) 25 a 50 % en peso de por lo menos un material de relleno,
 - iii) 5 a 30 % en peso de por lo menos un material pegajoso,
 - iv) 0,1 a 3 % en peso de por lo menos un emulsificante,
 - 25 v) 0,05 a 0,4 % en peso de por lo menos un antiespumante,
 - vi) 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un distribuidor de pigmento,
 - vii) 0,001 a 1 % en peso de por lo menos un espesante, y
 - viii) 0,1 a 0,8 % en peso de por lo menos un agente humectante,
- en los que la suma de las cantidades totales de i) a viii) da como resultado 100 % en peso.
- 30 Los emulsificantes y agentes dispersantes preferidos fueron mencionados anteriormente. Los antiespumantes adecuados se basan por ejemplo en alcoholes modificados y productos de adición de polisiloxano. Los agentes humectantes adecuados se basan por ejemplo en ácidos grasos etoxilados.
- Los antiespumantes preferidos son por ejemplo antiespumantes de aceite mineral o aceite de silicona y compuestos oxialquilados, como por ejemplo Agitan® 282, Agitan® E255, Bic® 93 FoamStar PB 2706, o
- 35 FoamStar SI 2210.
- Los distribuidores preferidos de pigmento son por ejemplo polímeros a base de ácidos carboxílicos, como por ejemplo Dispex AA 4135, Dispex CX 4320, Dispex AA 4140, o Dispex AA 4040. Los espesantes preferidos se basan por ejemplo en copolímeros aniónicos de poliácridato (como por ejemplo Rheovis AS 1125), en poliuretanos (como por ejemplo Rheovis PU 1190) o derivados de celulosa.
- 40 Los agentes humectantes preferidos se basan por ejemplo en ácidos grasos etoxilados como por ejemplo Hydropalat WE 3185, o en sales de sodio de sulfosuccinatos como por ejemplo Hydropalat WE 3450.
- Otro objetivo de la presente invención es el uso como adhesivo de la formulación de acuerdo con la invención, de modo particular preferiblemente como adhesivo para coberturas para pisos. Los adhesivos para coberturas para pisos a base de polimerizados en emulsión, en particular a base de látex de acrilato, son conocidos.
- 45 La formulación usada de acuerdo con la invención como adhesivo exhibe muy buenas propiedades de adherencia, en particular una buena adhesión a los sustratos que van a ser pegados y una alta cohesión (estabilidad interna en la capa de adhesivo). Además la formulación es de fácil manipulación y tiene buenas propiedades de

procesamiento. Respecto a la adhesión de coberturas para pisos flexibles, frente a los adhesivos del estado de la técnica, ella es claramente superior por valores claramente mayores de la calidad de adhesión en seco, para otras propiedades bien constantes, en particular la calidad de adhesión en húmedo.

5 De modo preferido el adhesivo para coberturas para pisos usado de acuerdo con la invención exhibe una calidad de adhesión en húmedo en un intervalo de 5 a 10 N/5cm (valor de resistencia al pelado, con cantidades de aplicación de adhesivo de 300-350 g/m²) y una calidad de adhesión en seco en un intervalo de 20 a 30 N/5cm (valor de resistencia al pelado, con cantidades de aplicación de adhesivo de 280-320 g/m²).

Todas las formas de realización citadas previamente y formas de realización preferidas pueden ser combinadas mutuamente libremente, en tanto el contexto no lo diga de manera clara en sentido contrario.

10 La invención es aclarada en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

Tabla 1. Asignación de dispersiones a formulaciones

Dispersión de:	Componente de la formulación:
Dispersión de comparación 1	Formulaciones de comparación 1a, 1b, 1c, 1d, 1e
Ejemplo 1	Formulación 1
Ejemplo 2	Formulación 2
Ejemplo 3	Formulación 3
Ejemplo 4	Formulación 4
Ejemplo 2 de comparación	Formulación 2 de comparación
Ejemplo 3 de comparación	Formulación 3 de comparación
Ejemplo 4 de comparación	Formulación 4 de comparación
Ejemplo 5 de comparación	Formulación 5 de comparación
Ejemplo 6 de comparación	Formulación 6 de comparación

Ejemplo 1

15 En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 386,54 g de agua, 6,15 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,85 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 297,71 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: se añadió 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1: 40 g

Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

ES 2 715 411 T3

Adición 2:	125,77 g	Agua
	105,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio
	17,50 g	Ácido acrílico (AS)
	0,35 g	2-etilhexiltioglicolato
	70,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	70,00 g	Acrilonitrilo (AN)
	542,50 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 13,09 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 19,67 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 29,40 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 28,32 g de una solución acuosa al 13,1% de acetabisulfito de sodio y 1,47 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 21,00 g de una solución acuosa de amoníaco al 10% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 95,47 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 53 % a un valor de pH de 6,6. El LD es LD = 70 (La determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)) y la viscosidad es de 164 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Dispersión 1 de comparación

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 226,07 g de agua, 9,23 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico y 1,27 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1:	85,50 g	Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio
Adición 2:	219,83 g	Agua
	114,84 g	Solución acuosa al 32% en peso de Emulphor FAS 30
	26,25 g	Solución acuosa al 20 % en peso de Lutensol ATO 18
	26,25 g	Ácido acrílico (AS)
	20,16 g	Soda cáustica acuosa al 25 % en peso
	105,00 g	Acrilonitrilo (AN)
	918,75 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 19,64 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se

añadieron nuevamente 29,51 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 40,95 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 39,60 g de una solución al 13,1 % de acetónabisulfito de sodio y 2,00 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura. Entonces se añadieron 23,10 g de una solución acuosa de amoníaco al 10% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 113,06 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 55,7 % a un valor de pH de 7,1. El LD es LD = 54 (La determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)] y la viscosidad es de 66 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Formulación para el ejemplo 1:

La formulación 1 es preparada a partir de la dispersión de polimerizado preparada en el ejemplo 1 y otros componentes. La dispersión 1 de comparación es formulada de modo similar, y da como resultado la formulación 1a de comparación. La preparación de la formulación 1 y formulación 1a de comparación ocurren de la siguiente manera:

Bajo agitación se añaden a 23 °C a las 27,3 partes en peso de dispersión 8,6 partes en peso de Rheovis AS 1125 (espesante; en forma de una solución al 3%). A continuación se añaden bajo agitación 19 partes en peso de una mezcla caliente de resina (promotor de adhesividad; mezcla consistente en 50 % en peso de Dercol M10, 50 % en peso de Bremasin 1601; antes de la adición se calienta a 95 °C), en un periodo de 15 minutos, y se calienta adicionalmente aún por 10 minutos. Se añaden bajo agitación sucesivamente 0,5 partes en peso de Emulphor FAS30 (emulsificante), 0,2 partes en peso de FoamStar SI 2210 (antiespumante), 1 parte en peso de Dispex AA4135 (distribuidor de pigmento) y 0,4 partes en peso de Hydropalat WE 3185 (agente humectante). A continuación se incorporan mezclando bajo agitación 43 partes en peso de Omyacarb 10 GU (material de relleno) y se agita adicionalmente por otros 10 minutos.

Determinación de la calidad de adhesión en húmedo:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB B 1 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 300 - 350 g/m². Se colocan tiras de NBB (coberturas para pisos de fieltro punzonado Finett 11) (150 x 50 x 5,2 mm) después de soplar con aire por 10 minutos sobre el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. En intervalos de tiempo, (10, 20, 30 y 40 minutos) se retira el recubrimiento con un aparato de retiro, y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

Determinación de la calidad de adhesión en seco:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB A2 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 280 - 320 g/m². Se colocan tiras de PVC (Tarkett Standard de 2 mm; 150 x 50 x 2 mm) después de diferentes tiempos de soplado con aire (30, 40, 50 y 60 minutos) en el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. A continuación, con un aparato de retiro se retiran las tiras y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

En la siguiente tabla 2 se confrontan la formulación de acuerdo con la invención y la formulación de comparación. Como es evidente a partir de la tabla 2, la formulación 1 de acuerdo con la invención exhibe, respecto a la formulación 1a de comparación, una calidad de adhesión en seco mejorada, para la calidad de adhesión en húmedo obtenida.

Tabla 2

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación 1a de comparación (en N/5 cm)	Formulación 1 (en N/5 cm)
Calidad adhesión húmedo	10 min	10 min	3	5
	20 min	10 min	3	10

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación 1a de comparación (en N/5 cm)	Formulación 1 (en N/5 cm)
	30 min	10 min	5	8
	40 min	10 min	11	10
Calidad de adhesión en seco	30 min	30 min	8	20
	40 min	40 min	16	30
	50 min	50 min	19	30
	60 min	60 min	13	30

Ejemplo 2

5 En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 71,35 g de agua, 4,95 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,68 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 478,46 g de una solución acuosa de maltodextrina al 50 % en peso (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) 10 Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1: 45,80 g Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

Adición 2:

- 117,78 g Agua
- 61,52 g Solución acuosa al 32% de Emulphor FAS 30
- 14,06 g Solución acuosa al 20 % en peso Lutensol ATO 18
- 14,06 g Ácido acrílico (AS)
- 0,51 g tert-dodecilmercaptano
- 10,80 g Solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en peso
- 56,25 g Acrilonitrilo (AN)
- 491,68 g n-butilacrilato (nBA)

15 Entonces se añadieron al reactor 10,52 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 15,81 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 23,63 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 22,76 g de una solución acuosa al 13,1% de acetabisulfito de sodio y 1,18 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 12,38 g de una 20

solución acuosa de amoníaco al 10% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 64,80 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró. La dispersión exhibía un contenido de sólidos de 54,5 % en peso referida al peso total de la dispersión acuosa.

Formulación para el ejemplo 2:

5 La formulación 2 es preparada a partir de la dispersión de polimerizado preparada en el ejemplo 2 y otros componentes. La dispersión 1 de comparación es formulada de modo similar, y da como resultado la formulación 1b de comparación. La preparación de la formulación 2 y formulación 1b de comparación ocurre de la siguiente manera:

10 Bajo agitación se añaden a 23 °C a las 40 partes en peso de dispersión, 5,5 partes en peso de Rheovis AS 1125 (espesante; para la formulación 2 en forma de una solución al 8 %, para la formulación 1b de comparación en forma de una solución al 6 %). A continuación se añaden 15 partes en peso de una mezcla caliente de resina (promotor de adhesividad; mezcla consistente en 45 % en peso de Dercol M10, 45 % en peso de Bremasin 1601, y 10 % en peso de Pluriol P600; antes de la adición se calienta a 95 °C), en un periodo de 15 minutos bajo agitación, y se calienta adicionalmente aún por 10 minutos. Se añaden sucesivamente bajo agitación 1 parte en peso de Emulphor FAS30 (emulsificante), 0,2 partes en peso de FoamStar SI 2210 (antiespumante), 1 parte en peso de Dispex AA4135 (distribuidor de pigmento) y 0,2 partes en peso de Hydropalat WE 3185 (agente humectante). A 15 continuación se incorporan mezclando 37,1 partes en peso de Omyacarb 10 GU (material de relleno) bajo agitación y se agita adicionalmente por otros 10 minutos.

Determinación de la calidad de adhesión en húmedo:

20 La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB B 1 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 300 - 350 g/m². Se colocan tiras de NBB (coberturas para pisos de fieltro punzonado Finett 11) (150 x 50 x 5,2 mm) después de soplar con aire por 10 minutos sobre el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando por 3 veces en ambas direcciones. En intervalos de tiempo, (10, 20, 30 y 40 minutos) se retira el recubrimiento con un aparato de retiro, y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm). 25

Determinación de la calidad de adhesión en seco:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB A2 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 280 - 320 g/m². Se colocan tiras de PVC (Tarkett Standard de 2 mm; 150 x 50 x 2 mm) después de diferentes 30 tiempos de soplado con aire (40, 50, 60 y 70 minutos) en el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. A continuación, con un aparato de retiro se retiran las tiras y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

En la siguiente tabla 3 se confrontan la formulación de acuerdo con la invención y la formulación 1b de comparación. Como es evidente de la tabla 3, la formulación de acuerdo con la invención exhibe una calidad de adhesión en seco mejorada, para la calidad de adhesión en húmedo obtenida. 35

Tabla 3

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación 1b de comparación (en N/5 cm)	Formulación 2 (en N/5 cm)
Calidad de adhesión en húmedo	10 min	10 min	1	2
	20 min	10 min	4	4
	30 min	10 min	4	6
	40 min	10 min	7	10
Calidad de adhesión en seco	40 min	40 min	4	12
	50 min	50 min	11	19

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación 1b de comparación (en N/5 cm)	Formulación 2 (en N/5 cm)
	60 min	60 min	13	34
	70 min	70 min	17	22

Ejemplo 3

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1: 27,43 g Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

Adición 2: 86,24 g Agua
72,00 g Solución acuosa al 20 % en peso de dodecilmencilsulfonato de sodio
12,00 g Ácido acrílico (AS)
0,24 g 2-etilhexiltioglicolato
144,00 g 2-etilhexilacrilato (EHA)
48,00 g Acrilonitrilo (AN)
276,00 g n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 55,30 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 53,8% a un valor de pH de 5,7. El LD es LD = 72 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)) y la viscosidad es de 188 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Formulación para el ejemplo 3:

La formulación 3 es preparada a partir de la dispersión de polimerizado preparada en el ejemplo 3 y otros componentes. La dispersión 1 de comparación es formulada de modo similar, y da como resultado la formulación 1c de comparación. La preparación de la formulación 3 y formulación 1c de comparación ocurre de la siguiente manera:

Bajo agitación se añaden a 23 °C a las 27,3 partes en peso de dispersión, 8,6 partes en peso de Rheovis AS 1125 (espesante; para formulación 3 en forma de una solución al 2 %, para la formulación de comparación en forma de una solución al 3%). A continuación dentro de un periodo de 15 minutos se añaden 19 partes en peso de una mezcla caliente de resina (promotor de adhesividad; mezcla consistente en 50 % en peso de Dercol M10, 50 % en peso de Bremasin 1601; antes de la adición se calienta a 95 °C) bajo agitación, y se calienta adicionalmente aún por 10 minutos. Se añaden sucesivamente 0,5 partes en peso Emulphor FAS30 (emulsificante), 0,3 partes en peso FoamStar SI 2210 (antiespumantes), 1,0 parte en peso de Dispex AA4135 (distribuidor de pigmento) y 0,4 partes en peso Hydropalat WE 3185 (agente humectante) bajo agitación. A continuación se incorporan mezclando 42,9 partes en peso de Omyacarb 10 GU (material de relleno) bajo agitación y se agita adicionalmente por otros 10 minutos.

Determinación de la calidad de adhesión en húmedo:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB B 1 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 300 - 350 g/m². Se colocan tiras (150 x 50 x 5,2 mm) de NBB (coberturas para pisos de fieltro punzonado Finett 11) después de soplar con aire por 10 minutos sobre el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. En intervalos de tiempo, (10, 20, 30 y 40 minutos) se retira el recubrimiento con un aparato de retiro, y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

Determinación de la calidad de adhesión en seco:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB A2 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 280 - 320 g/m². Se colocan tiras de PVC (Tarkett Standard de 2 mm; 150 x 50 x 2 mm) después de diferentes tiempos de soplado con aire (30, 40, 50 y 60 minutos) en el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. A continuación, con un aparato de retiro se retiran las tiras y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

En la siguiente tabla 4 se confrontan la formulación 3 de acuerdo con la invención y la formulación 1c de comparación. Como es evidente a partir de la tabla 4, la formulación de acuerdo con la invención exhibe una calidad de adhesión en seco mejorada, para la calidad de adhesión en húmedo obtenida.

Tabla 4

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación de comparación 1c (en N/5 cm)	Formulación 3 (en N/5 cm)
Calidad de adhesión húmedo	10 min	10 min	3	12
	20 min	10 min	18	27
	30 min	10 min	30	30
	40 min	10 min	38	34
Calidad de adhesión en seco	30 min	30 min	16	14
	40 min	40 min	10	21
	50 min	50 min	12	18
	60 min	60 min	9	18

30 Ejemplo 4

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al

33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1:	39,09 g	Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio
Adición 2:	86,24 g	Agua
	72,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecilsulfonato de sodio
	12,00 g	Ácido acrílico (AS)
	0,24 g	2-etilhexiltioglicolato
	48,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	4,80 g	Estireno (S)
	48,00 g	Acrilonitrilo (AN)
	367,20 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución acuosa al 13,1% de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 54,6% a un valor de pH de 5,8. El LD es LD = 74 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)) y la viscosidad es de 211 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Formulación para el ejemplo 4:

La formulación 4 es preparada a partir de la dispersión de polimerizado preparada en el ejemplo 4 y otros componentes. La dispersión 1 de comparación es formulada de modo similar, y da como resultado la formulación 1d de comparación. La preparación de la formulación 4 y formulación 1d de comparación ocurre de la siguiente manera:

Bajo agitación se añaden a 23 °C a las 40 partes en peso de dispersión, 5,5 partes en peso de Rheovis AS 1125 (espesante; para la formulación 4 en forma de una solución al 3 %, para la formulación de comparación 1d en forma de una solución al 6%). A continuación se añaden en un periodo de 15 minutos bajo agitación, 15 partes en peso de una mezcla caliente de resina (promotor de adhesividad; mezcla consistente en 50 % en peso de Dercol M10, 50 % en peso de Bremasin 1601; antes de la adición se calienta a 95 °C), y se calienta adicionalmente aún por 10 minutos. Se añaden sucesivamente 1 parte en peso de Emulphor FAS30 (emulsificante), 0,3 partes en peso de FoamStar SI 2210 (antiespumantes), 1,0 parte en peso de Dispex AA4135 (distribuidor de pigmento) y 0,2 partes en peso Hydropalat WE 3185 (agente humectante), bajo agitación. A continuación se incorporan mezclando 37 partes en peso de Omyacarb 10 GU (material de relleno) bajo agitación y se agita adicionalmente por otros 10 minutos.

Determinación de la calidad de adhesión en húmedo:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB B 1 sobre placas de cemento en fibra (por

ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 300 - 350 g/m². Se colocan tiras (150 x 50 x 5,2 mm) de NBB (coberturas para pisos de fieltro punzonado Finett 11) después de soplar con aire por 10 minutos sobre el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. En intervalos de tiempo, (10, 20, 30 y 40 minutos) se retira el recubrimiento con un aparato de retiro, y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

Determinación de la calidad de adhesión en seco:

La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB A2 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 280 - 320 g/m². Se colocan tiras de PVC (Tarkett Standard de 2 mm; 150 x 50 x 2 mm) después de diferentes tiempos de soplado con aire (30, 40, 50 y 60 minutos) en el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. A continuación, con un aparato de retiro se retiran las tiras y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

En la siguiente tabla 5 se confronta la formulación 4 de acuerdo con la invención y la formulación 1d de comparación. Como es evidente a partir de la tabla 5, la formulación 4 de acuerdo con la invención exhibe una calidad de adhesión en seco mejorado, para la calidad de adhesión en húmedo obtenida.

Tabla 5

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación de comparación 1d (en N/5 cm)	Formulación 4 (en N/5 cm)
Calidad de adhesión húmedo	10 min	10 min	2	20
	20 min	10 min	6	33
	30 min	10 min	15	41
	40 min	10 min	25	42

(continuación)

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación de comparación 1d (en N/5 cm)	Formulación 4 (en N/5 cm)
Calidad de adhesión en seco	30 min	30 min	3	27
	40 min	40 min	10	35
	50 min	50 min	25	37
	60 min	60 min	30	35

Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación:

En los Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación se prepararon dispersiones con al menos 30 % en peso de un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C. Con ello, debería mostrarse que una dispersión así en una formulación de adhesivo para coberturas para pisos no hace posible una calidad de adhesión en seco mejorada, para la calidad de adhesión en húmedo obtenida, de modo contrario a una dispersión de acuerdo con la invención (Ejemplos 1 a 4).

Ejemplo 2 de comparación

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al

33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1:	39,09 g	Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio
Adición 2:	86,24 g	Agua
	72,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio
	12,00 g	Ácido acrílico (AS)
	0,24 g	2-etilhexiltioglicolato
	48,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	144,00 g	Estireno (S)
	48,00 g	Acrilonitrilo (AN)
	228,00 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetona bisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 54,2% a un valor de pH de 5,5. El LD es LD = 68 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)] y la viscosidad es de 300 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Ejemplo 3 de comparación

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1:	39,09 g	Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio
------------	---------	---

Adición 2:	86,24 g	Agua
	72,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio
	12,00 g	Ácido acrílico (AS)
	0,24 g	2-etilhexiltioglicolato
	48,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	144,00 g	Metilmetacrilato (MMA)
	48,00 g	Acrilonitrilo (AN)
	228,00 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 53,7% a un valor de pH de 6,3. El LD es LD = 80 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)) y la viscosidad es de 256 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Ejemplo 4 de comparación

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1: 39,09 g Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

Adición 2:	86,24 g	Agua
	72,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio
	12,00 g	Ácido acrílico (AS)
	0,24 g	2-etilhexiltioglicolato
	48,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	144,00 g	tert-butilacrilato (tBA)
	48,00 g	Acrilonitrilo (AN)

228,00 g n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 54,2% a un valor de pH de 5,2. El LD es LD = 73 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)) y la viscosidad es de 233 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Ejemplo 5 de comparación

En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46% en 23 min.

Adición 1: 39,09 g Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio

Adición 2: 86,24 g Agua

72,00 g Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio

12,00 g Ácido acrílico (AS)

0,24 g 2-etilhexiltioglicolato

48,00 g 2-etilhexilacrilato (EHA)

192,00 g Estireno (S)

48,00 g Acrilonitrilo (AN)

228,00 g n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 54,1% a un valor de pH de 6,0. El LD es LD

= 71 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)] y la viscosidad es de 312 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Ejemplo 6 de comparación

5 En un reactor de vidrio equipado con un agitador, dispositivos de dosificación, sensor de temperatura así como refrigerador de reflujo se colocó a temperatura ambiente una mezcla de 266,35 g de agua, 4,22 g de una solución acuosa al 9,1 % en peso de ácido L(+) ascórbico, 0,58 g de una dispersión acuosa de semilla de poliestireno al 33% en peso (promedio de diámetro de partícula 32 nm) y 205,73 g de una maltodextrina (valor DE 16,5-19,9), se purgó con nitrógeno y bajo agitación se calentó a 85 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió al reactor 10% de la adición 1 en un periodo de 2 min y se incorporó agitando a esta temperatura por 3 min. A continuación se
10 añadieron la cantidad remanente de la adición 1 y se inició simultáneamente la adición 2, y de la siguiente forma, manteniendo la temperatura mencionada anteriormente: a) Adición 1: 59,6% de la adición 1 remanente dentro de un periodo de 2h 15 min, a continuación la cantidad restante de adición de la adición 1 (40,4%) en un periodo de 1h. b) La adición 2 fue añadida por medio del siguiente perfil de dosificación: adición sucesiva de 1,16% en 7 min, 2,31% en 8 min, 3,47% en 7 min, 4,62% en 8 min, 78,73% en 2 h 17 min, 1,5% en 3 min, 0,75% en 2 min y 7,46%
15 en 23 min.

Adición 1:	39,09 g	Solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio
Adición 2:	86,24 g	Agua
	72,00 g	Solución acuosa al 20 % en peso de dodecibencilsulfonato de sodio
	12,00 g	Ácido acrílico (AS)
	0,24 g	2-etilhexiltioglicolato
	48,00 g	2-etilhexilacrilato (EHA)
	288,00 g	Estireno (S)
	48,00 g	Acilonitrilo (AN)
	108,00 g	n-butilacrilato (nBA)

Entonces se añadieron al reactor 8,98 g de agua y se agitó la mezcla de reacción por 30 min a 85 °C, después se añadieron nuevamente 13,49 g de agua. Para la desodorización química se añadieron las siguientes dos mezclas como dos adiciones separadas, con rata constante de adición durante 2h: a) 20,16 g de una solución acuosa al 10% de tert-butilhidroperóxido, b) 19,42 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito de sodio y 1,01 g de agua. Después de 30 min se redujo la temperatura continuamente en un periodo de 15 min hasta 70 °C y entonces se mantuvo a esta temperatura, en lo cual se condujo una ligera corriente de nitrógeno a través del aparato y una trampa de condensación cerrada unida, con hielo seco. Entonces se añadieron 5,76 g de una solución acuosa de amoníaco al 25% en un periodo de 30 min y a continuación se añadieron 63,94 g de agua. Se enfrió la dispersión
20 hasta temperatura ambiente, se añadió biocida y se filtró.
25

La dispersión obtenida en el ejemplo exhibe un contenido de sólidos de 54,3% a un valor de pH de 6,7. El LD es LD = 64 (la determinación del promedio de diámetro de partícula ocurre mediante el procedimiento de la dispersión cuasielástica de luz (norma ISO 13 321)] y la viscosidad es de 292 mPas (medida a 500 rpm por segundo).

Formulación de los Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación:

30 Las formulaciones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación son preparadas a partir de las dispersiones de polimerizado preparadas en los Ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación y otros componentes. La dispersión de comparación 1 es formulada de modo similar, y da como resultado la formulación 1e de comparación. La preparación de las formulaciones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación y la formulación 1e de comparación ocurre de la siguiente manera:

35 Bajo agitación se añaden a 23 °C a las 27,3 partes en peso de dispersión, 8,6 partes en peso de Rheovis AS 1125 (espesante; para las formulaciones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación en forma de una solución al 2 %, para la formulación 1e de comparación forma de una solución al 3%). a continuación se añaden en un periodo de 15 minutos bajo agitación 19 partes en peso de una mezcla caliente de resina (promotor de adhesividad; mezcla consistente en 50 % en peso de Dercol M10, 50 % en peso de Bremasin 1601; antes de la adición se calienta a 95 °C), y se calienta adicionalmente aún por 10 minutos. se añaden sucesivamente 0,5 partes en peso de Emulphor

FAS30 (emulsificante), 0,3 partes en peso de FoamStar SI 2210 (antiespumante), 1,0 parte en peso de Dispex AA4135 (distribuidor de pigmento) y 0,4 partes en peso de Hydropalat WE 3185 (agente humectante), bajo agitación. A continuación se incorporan mezclando 42,9 partes en peso de Omyacarb 10 GU (material de relleno) bajo agitación y se agita adicionalmente por otros 10 minutos.

5 **Determinación de la calidad de adhesión en húmedo:**

10 La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB B 1 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 300 - 350 g/m². Se colocan tiras (150 x 50 x 5,2 mm) de NBB (coberturas para pisos de fieltro punzonado Finett 11) después de soplar con aire por 10 minutos sobre el lecho de adhesivo, y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. En intervalos de tiempo, (10, 20, 30 y 40 minutos) se retira el recubrimiento con un aparato de retiro, y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

Determinación de la calidad de adhesión en seco:

15 La formulación es aplicada como adhesivo con la lámina dental TKB A2 sobre placas de cemento en fibra (por ejemplo Eternit® 2000, 500 x 200 mm) en la dirección de la descarga. La cantidad aplicada es aproximadamente 280 - 320 g/m². Se colocan tiras de PVC (Tarkett Standard de 2 mm; 150 x 50 x 2 mm) después de diferentes tiempos de soplado con aire (30, 40, 50 y 60 minutos) en el lecho de adhesivo y se comprime con un rodillo de 2,5 kg rodando tres veces en ambas direcciones. A continuación, con un aparato de retiro se retiran las tiras y se determina el aumento de la resistencia al pelado (en N/5 cm).

20 En la siguiente tabla 6 se confrontan las formulaciones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación y la formulación 1e de comparación. Como es evidente a partir de la tabla 6, las formulaciones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación preparadas a partir de las dispersiones 2, 3, 4, 5 y 6 de comparación no de acuerdo con la invención no exhiben, en comparación con la dispersión 1e de comparación, una calidad de adhesión en seco mejorada, para la calidad de adhesión en húmedo.

Tabla 6

Ensayo	Ensayo después de	Tiempo de soplado con aire	Formulación de 1e comparación (en N/5 cm)	Formulación de 2 comparación (en N/5 cm)	Formulación de 3 comparación (en N/5 cm)	Formulación de 4 comparación (en N/5 cm)	Formulación de 5 comparación (en N/5 cm)	Formulación de 6 comparación (en N/5 cm)
Calidad de adhesión en húmedo	10 min	10 min	6	8	11	15	5	1
	20 min	10 min	15	22	22	27	14	4
	30 min	10 min	26	27	33	28	17	6
	40 min	10 min	35	35	34	43	15	8
Calidad de adhesión en seco	30 min	30 min	6	17	21	24	11	3
	40 min	40 min	16	20	16	28	8	3
	50 min	50 min	20	13	6	7	4	2
	60 min	60 min	18	6	3	6	1	1

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de polimerizado, que comprende

A) por lo menos una primera fase que contiene

a) al menos un polimerizado P, constituido exclusivamente por

5 1 a 99,9 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A,
0 a 20 % en peso de al menos un nitrilo o de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B,

0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, que tiene grupos ácido, como monómero C,

10 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y que es diferente de los monómeros A a C, como monómero D,

15 0 a 10 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E, elegido de entre el grupo consistente en estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-tert.-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, etilmetacrilato, isobutilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, tert.-butilviniléter o ciclohexilviniléter,

en donde la suma de las cantidades totales de los monómeros A a E da como resultado el 100 % en peso,

20 a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero,

b) 10 a 60 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S, y

B) una segunda fase que contiene

c) por lo menos un solvente.

25 2. Dispersión de polimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la dispersión de polimerizado es una dispersión acuosa de polimerizado.

3. Dispersión de polimerizado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el monómero B es acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

30 4. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polimerizado P exhibe una temperatura Tg de transición vítrea de ≤ -10 °C.

5. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene del 45 al 400 % en peso de solvente, referido al 100 % en peso de polimerizado P.

35 6. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto sacárido S es elegido de entre el grupo consistente en almidón, celulosa, guaran, xantano, alginato, pectina, quitosano, goma arábica, gelan o sus mezclas.

7. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que como compuesto sacárido S se usa un almidón, un derivado de almidón y/o sus productos de sustitución.

8. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el compuesto sacárido S exhibe un valor DE (valor de equivalente de dextrosa) en un intervalo de 1 a 40.

40 9. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el compuesto sacárido S es maltodextrina.

10. Polvo de polimerizado, obtenible mediante secado de la dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las

reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de:

- I.) Preparación de por lo menos una primera fase, que contiene
- al menos un polimerizado P, constituido exclusivamente por
- 1 a 99,9 % en peso de al menos un éster de monómeros con insaturación etilénica, como monómero A,
- 5 0 a 20 % en peso de al menos un nitrilo de ácido carboxílico con insaturación etilénica, como monómero B,
- 0,1 a 5 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica que tienen grupos ácido, como monómero C,
- 0 a 5 % en peso de al menos un monómero que actúa formando entrecruzamiento solo o con un agente de entrecruzamiento y que es diferente de los monómeros A a C, como monómero D,
- 10 0 a 10 % en peso de al menos un monómero con insaturación etilénica, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición vítrea ≥ 50 °C y que se diferencia de los monómeros A a D, como monómero E, elegido de entre el grupo consistente en estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, p-acetoxiestireno, p-bromoestireno, p-tert.-butilestireno, o-, m- o p-cloroestireno, metilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, etilmetacrilato, isobutilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, pero por ejemplo también tert.-butilviniléter o ciclohexilviniléter,
- 15 en donde la suma de las cantidades totales de los monómeros A a E da como resultado el 100 % en peso,
- a1) dado el caso por lo menos una semilla de polímero,
- b) 10 a 60 partes en peso, referida a 100 partes en peso de polimerizado P, de al menos un compuesto sacárido S y
- 20 II.) Preparación de una segunda fase, que contiene
- c) por lo menos un solvente.
12. Formulación acuosa para adherencia, que comprende
- i) la dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 o el polvo de polimerizado obtenible mediante secado a partir de ella de acuerdo con la reivindicación 10, como aglutinante, en la que
- 25 el contenido de sólidos proveniente de la dispersión de polimerizado, o del polvo de polimerizado, en la formulación es del 5 al 90 % en peso, referido al contenido total de sólidos de la formulación.
13. Formulación de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende adicionalmente ii) por lo menos un material de relleno.
14. Formulación de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el material de relleno es carbonato de calcio con un
- 30 diámetro de partícula medio de 2 a 50 μm o es una harina de cuarzo con un diámetro de partícula medio de 3 a 50 μm o una combinación de los dos materiales.
15. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además iii) por lo menos un material pegajoso (promotor de adhesividad).
- 35 16. Uso de la formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15 como adhesivo, de modo particular, preferiblemente como adhesivo para coberturas de piso.