

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 773**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)

C04B 41/48 (2006.01)

C04B 41/63 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2016 PCT/EP2016/075036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2017 WO17067957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2016 E 16784865 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3365309**

54 Título: **Composiciones de revestimiento para revestir placas de fibrocemento**

30 Prioridad:

20.10.2015 EP 15002992

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

01.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TISSIER, NICOLAS;
MOLLAT DU JOURDIN, XAVIER y
DENU, HANS-JUERGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 763 773 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento para revestir placas de fibrocemento

La presente invención se refiere al uso de composiciones de revestimiento para revestir placas de fibrocemento, que contienen al menos una dispersión polimérica acuosa a base de acrilato como un aglutinante. La presente invención además se refiere a dispersiones poliméricas acuosas a base de acrilato específicas y a un procedimiento de preparación de estas dispersiones poliméricas acuosas a base de acrilato específicas.

Antecedentes de la invención

Las placas de fibrocemento, tal como los paneles de fibrocemento para techos y placas de recubrimiento, son materiales de construcción de alto desempeño que poseen numerosas ventajas respecto de otros materiales de construcción, tal como, por ejemplo, paneles de madera, láminas de cloruro de polivinilo o placas de recubrimiento de metal, fabricados con láminas de aluminio o acero. Una ventaja importante es la durabilidad de las láminas de fibrocemento a los efectos de la intemperie, y también la estabilidad mecánica es a menudo mejor que para otros materiales de construcción.

Las placas de fibrocemento se fabrican a partir de cemento, agua, opcionalmente con cargas, tal como arena o sílice, y de una fracción de fibra que comprende fibras naturales, tal como, por ejemplo, fibras de madera o fibras celulósicas, y también de fibras sintéticas. La mezcla se introduce en un molde, opcionalmente se deshidrata en un tamiz, y después se cura. La masa bruta se puede curar tal como está o de lo contrario se puede compactar por presión para lograr una mayor resistencia final después del curado. Las placas de fibrocemento se pueden fabricar como láminas planas o de lo contrario como las denominadas láminas corrugadas o con grabado en relieve. Se puede dar a las placas de fibrocemento una textura superficial, mediante grabado en relieve, que imita el aspecto de, por ejemplo, una superficie de madera. Las placas se pueden cortar en una variedad de formas y tamaños: paneles grandes, cuadrados pequeños, rectángulos o rombos, o de lo contrario como réplicas de tejas o réplicas de otros materiales de construcción. Las placas de fibrocemento típicamente fabricadas tienen un espesor en el intervalo de aproximadamente 3 a 20 mm.

Las placas de fibrocemento requieren curado. Esto generalmente se realiza en una cámara de calor humidificada con o sin presión. A temperaturas superiores a un intervalo de 30 °C a aproximadamente 70 °C, el curado del cemento se produce en un régimen acelerado, en unas pocas horas, para proporcionar un material que tiene solidez suficiente para resistir la destrucción por aplastamiento. El curado también se puede realizar en una autoclave, bajo presión, caso en el que la temperatura también puede ser significativamente más alta, dado que el agua no puede escapar y no es posible que el cemento se "queme". El agua requerida para la hidratación del cemento no se evapora. El curado en autoclave se realiza, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 100 °C a aproximadamente 180 °C.

Una desventaja de las placas de fibrocemento es que el efecto de la intemperie, en particular la acción del agua, produce la filtración de los componentes catiónicos tal como Ca^{2+} a lo largo del tiempo, lo que disminuye la resistencia de los componentes. Otra propiedad perjudicial de las superficies minerales es la aparición de fenómenos de eflorescencia. Estos fenómenos son presumiblemente atribuibles a los cationes polivalentes tal como Ca^{2+} , que están presentes, en los aglutinantes minerales, en un ambiente alcalino. A través de la reacción con el dióxido de carbono del aire, es posible de este modo que se formen manchas de cal blanca poco atractivas difíciles de disolver en agua en la superficie de las placas de fibrocemento. La eflorescencia puede aparecer no solo durante el endurecimiento de las placas de fibrocemento recién preparadas sino también, bajo exposición a la intemperie, en las placas de fibrocemento que ya se han endurecido.

Después de su fabricación y curado, las placas de fibrocemento a menudo se revisten con una dispersión o pintura acuosa, que se basa en una dispersión polimérica acuosa, para proporcionar la protección necesaria contra la eflorescencia. El revestimiento se puede aplicar, por ejemplo, por inmersión, pulverización, rodamiento o cepillado o por un revestidor de cortina. En algunos casos, la parte posterior y los bordes de las placas de fibrocemento también están revestidos. Después de haber realizado el revestimiento y el secado, las placas de fibrocemento generalmente se apilan unas sobre otras mientras aún están en un estado caliente. En tales pilas, puede haber casos de pegado de las láminas revestidas entre sí, dado que los aglutinantes del revestimiento pueden estar demasiado blandos y, por lo tanto, carecer de suficiente resistencia al bloqueo.

Además de esto, las placas de fibrocemento revestidas a menudo muestran poca resistencia a la intemperie en términos de retención de brillo, dado que la radiación UV de la luz solar produce una pérdida del brillo debido a la degradación del aglutinante y/o amarillamiento. Además, la humedad puede causar un cambio no deseable en el color del revestimiento, en particular en términos de luminosidad y blanqueamiento. La humedad también puede dar como resultado una absorción de agua no deseable del revestimiento que reduce la resistencia mecánica del revestimiento.

Los aglutinantes típicos para las composiciones de revestimiento para las superficies de molduras minerales tal como losas de hormigón o placas de fibrocemento incluyen copolímeros de estireno/éster acrílico, homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo, acrilatos lineales y similares (véase, por ejemplo, el documento DE 21 64 256) Sin embargo, los revestimientos obtenibles con estas dispersiones poliméricas son incapaces de proporcionar una

prevención satisfactoria del paso de los constituyentes catiónicos (eflorescencia). Además, los revestimientos de esta clase se ensucian fácilmente.

5 El documento EP 458144 divulga dispersiones poliméricas acuosas a base de acrilato y monómeros vinilaromáticos, que contienen monómeros y fotoiniciadores que contienen grupos ceto, a saber, compuestos de tipo benzofenona. Las dispersiones poliméricas se sugieren como aglutinantes para revestimientos tal como pinturas de látex para paredes, pisos y techos, en particular en revestimientos arquitectónicos o pinturas para fachadas, respectivamente.

10 La protección de superficies de molduras minerales de la eflorescencia descrita anteriormente también se ha mejorado mediante el revestimiento de materiales a base de dispersiones de estireno/acrilato o en dispersiones de acrilato lineal de los documentos EP-A 469 295 y WO 96/33143, respectivamente. Para este propósito, el documento EP-A 469 295 recomienda el uso de un emulsionante aniónico a base de sulfonato aromático específico, mientras que el documento WO 96/33143 aconseja el uso de polímeros que comprenden, en forma copolimerizada, monómeros específicos que contienen grupos sulfonato. Sin embargo, la resistencia al agua de las películas fabricadas a partir de polímeros que contienen tales especies iónicas está disminuida debido a su hidrofilia. En particular, los revestimientos muestran una absorción de agua considerable.

15 El documento EP 915 071 divulga composiciones de revestimiento a base de copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados que contienen de 0,2% a 5% en peso de ácido itacónico. Las composiciones de revestimiento se sugieren para revestir molduras minerales tal como losas de hormigón o placas de fibrocemento. El documento EP 915 071 se centra en el revestimiento de losas de hormigón.

20 El documento WO 99/46219 enseña el uso de composiciones de revestimiento para molduras minerales, que contienen dispersiones poliméricas a base de metacrilatos de alquilo diferentes al metacrilato de metilo. Las dispersiones contienen grandes cantidades de emulsionantes a base de ácidos sulfónicos aromáticos, tal como difenil éteres bis-sulfonados, y se centra en el revestimiento de losas de hormigón.

25 El documento WO 00/20355 divulga el uso de composiciones de revestimiento para molduras minerales, que contienen dispersiones poliméricas ligeramente reticuladas a base de alquil(met)acrilatos. Las dispersiones contienen grandes cantidades de emulsionantes a base de ácidos sulfónicos aromáticos, tal como difenil éteres bis-sulfonados, y se centra en el revestimiento de losas de hormigón.

30 El documento EP 1069093 divulga un procedimiento para revestir molduras minerales, tal como losas de hormigón, que comprende la aplicación posterior de al menos dos composiciones de revestimiento diferentes a base de dispersiones poliméricas acuosas. Las dispersiones poliméricas acuosas son similares a las descritas en los documentos WO 96/33143 o WO 00/20355.

El documento DE 103 43 726 divulga molduras de hormigón revestidas que presentan protección eficaz contra la eflorescencia mediante una dispersión polimérica acuosa y un emulsionante aniónico que tiene al menos un grupo fosfato y/o fosfonato.

35 El documento EP 1 948 574 divulga un artículo fibrocemento revestido que tiene un revestimiento superior resistente al aplastamiento a base de un polímero de látex multietapa. El polímero de látex multietapa presenta un gradiente de temperatura de transición vítrea (T_g).

El documento WO 2012/084737 divulga polímeros de látex multietapa que contienen un éster acrílico sulfonado o un monómero de amida (met)acrílica y su uso en composiciones de revestimiento para placas de fibrocemento.

40 Ninguna de las dispersiones poliméricas de la técnica anterior proporciona revestimientos en placas de fibrocemento, que muestran una buena resistencia al agua, una buena resistencia a la intemperie, una buena protección contra la eflorescencia y una baja absorción de agua, y al mismo tiempo un aspecto aceptable, necesarios para la aplicación de revestimiento en placas de fibrocemento.

45 Los aglutinantes de etapa única en los revestimientos de la técnica anterior proporcionan acceso a resistencia al bloqueo, pero están formulados de manera tal que se necesitan cantidades significativas de disolventes o auxiliares de formación de película (auxiliares coalescentes) para asegurar la formación adecuada de la película. Dado que los disolventes se pueden evaporar en el ambiente, los auxiliares de coalescencia de baja volatilidad permanecen en el revestimiento y se puede producir una resistencia mecánica reducida. Si bien los aglutinantes de dos etapas de la técnica anterior proporcionan una resistencia de bloqueo satisfactoria, debido a su fracción de fase dura, su resistencia a la intemperie, sin embargo, a menudo no cumple con los requerimientos.

50 **Sumario de la invención**

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar aglutinantes y también composiciones de revestimiento para el revestimiento de placas de fibrocemento, que exhiben una mayor resistencia al agua, buena resistencia a la intemperie con respecto a los impactos de la humedad y la radiación UV, y, además, presentan buena resistencia al bloqueo y excelente protección contra la eflorescencia. Además, los aglutinantes deben ser adecuados para usar sin grandes cantidades de aditivos volátiles formadores de película con el fin de asegurar composiciones de revestimiento de bajo

VOC.

Se descubrió sorprendentemente que estos y otros objetivos se resuelven mediante las dispersiones poliméricas acuosas como se definen en la presente memoria, que se pueden obtener mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M, que comprenden:

5 - 80 a 99,9% en peso, en particular 90 a 99,8 % en peso, especialmente 95 a 99,7% en peso o 97 a 99,5% en peso, en base al peso total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1, seleccionado de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀;

- 0,1 a 5% en peso, en particular 0,2 a 4% en peso, especialmente 0,3 a 3% en peso o 0,5 a 2,5%, en base al peso total de monómeros M, de un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que es ácido metacrílico; y

10 - opcionalmente 0 a 19,9% en peso, en particular 0 a 9,8% en peso, especialmente 0 a 4,7% en peso o 0 a 2,5% en base al peso total de monómeros M, de uno o más monómeros etilénicamente insaturados M3, que son diferentes de los monómeros M1 y M2;

15 en el que los monómeros M polimerizados comprenden menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, o incluso 0% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros vinilaromáticos y menos de 0,1% en peso, en particular menos de 0,05% en peso o incluso 0% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros etilénicamente ácidos diferentes de ácido metacrílico,

20 en el que el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 25 a 70 °C, y en el que la dispersión polimérica acuosa contiene una combinación de emulsionantes que comprende

i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno y

ii. al menos un emulsionante aniónico,

25 en el que la combinación de emulsionantes comprende menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionantes aniónicos que tienen uno o más grupos sulfonato unidos aromáticos.

30 Las composiciones de revestimiento que contienen tales dispersiones poliméricas son particularmente adecuadas como aglutinantes en composiciones de revestimiento que se usan para el revestimiento de placas de fibrocemento. Las dispersiones poliméricas proporcionan una mayor resistencia al agua, buena resistencia a la intemperie tanto con respecto a los impactos de la humedad como a la radiación UV y, además, presentan una buena resistencia al bloqueo y una excelente protección contra la eflorescencia. Además, las dispersiones poliméricas acuosas se pueden usar sin grandes cantidades de aditivos formadores de película volátiles sin impartir las propiedades de aplicación y, por lo tanto, permiten un bajo contenido de VOC tanto en la dispersión polimérica como en la composición de revestimiento.

En consecuencia, la presente invención se refiere al uso de una composición de revestimiento, que contiene una dispersión polimérica definida en la presente memoria para revestir placas de fibrocemento.

35 Las dispersiones poliméricas acuosas descritas en la presente memoria son novedosas y también forman parte de la invención, si los polímeros dispersos en las mismas muestran una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, en particular de 30 a 65 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, en particular de 30 a 65 °C y si la combinación de emulsionantes comprende

40 i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno, que se selecciona de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados y comprende al menos un alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50; y

ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona de sulfonatos de alquilo C₈-C₂₂, sulfatos de monoalquilo C₈-C₂₂, y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados,

45 y si la combinación de emulsionantes comprende menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionante aniónicos que tienen unos o más grupos sulfonato unidos aromáticos.

50 La invención también se refiere a un procedimiento de producción de tales dispersiones poliméricas acuosas, tal procedimiento comprende la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M como se definen en la presente memoria, en el que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de los monómeros etilénicamente insaturados M se realiza en presencia de una combinación de emulsionantes que comprende:

i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno, que se selecciona de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados y comprende al menos un alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50; y

5 ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona de sulfonatos de alquilo C₈-C₂₂, sulfatos de monoalquilo C₈-C₂₂, y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados,

a condición de que los monómeros M produzcan una temperatura de transición vítrea T_g de los polímeros dispersos de la dispersión polimérica acuosa en el intervalo de 25 a 75 °C, en particular de 30 a 65 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, en particular de 30 a 65 °C y a condición de que la combinación de emulsionantes comprenda menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionantes aniónicos que tienen uno o más grupos sulfonato unidos aromáticos.

Descripción detallada de la invención

Las siguientes declaraciones se refieren a las dispersiones poliméricas contenidas en las composiciones de revestimiento, a las dispersiones poliméricas *per se* y al procedimiento de producción de las dispersiones poliméricas.

15 El término "placa de fibrocemento", como se usa en la presente memoria, es entendido por un experto en la técnica y se refiere a placas minerales, que se fabrican a partir de una mezcla de cemento, agua, opcionalmente con cargas tal como arena o sílice, y una fracción de fibra. La mezcla se introduce en un molde, opcionalmente se deshidrata en un tamiz y después se cura. La masa bruta se puede curar tal como está o también compactar por presión para lograr una mayor resistencia final posterior al curado. Las placas de fibrocemento a revestir mediante la composición de revestimiento de la invención pueden ser láminas planas o también las denominadas corrugadas. Las placas de fibrocemento pueden tener una textura superficial, por ejemplo, una superficie con grabado en relieve, que imita el aspecto de, por ejemplo, una superficie de madera. Las placas de fibrocemento también pueden carecer de textura superficial, y de lo contrario tener una superficie lisa. Las placas se pueden cortar en una variedad de formas y tamaños: paneles grandes, cuadrados pequeños, rectángulos o rombos, o bien como réplicas de tejas o réplicas de otros materiales de construcción. Las placas de fibrocemento se fabrican típicamente con un espesor entre 3 y 20 mm. Las placas de fibrocemento a revestir mediante la composición de revestimiento de la invención son láminas para techos, tal como tejas, o paneles de recubrimiento. Las placas de fibrocemento se pueden revestir en un estado no unido, pero también después del montaje, por ejemplo, para remodelación.

El prefijo C_n-C_m indica el número de átomos de carbono que puede tener un compuesto o un radical.

30 Por ejemplo, "alquilo C₁-C₁₀" significa un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado (es decir, alquilo), que puede tener de 1 a 10 átomos de carbono, e incluye alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo (= isopropilo), n-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo y 1,1-dimetiletilo (terc-butilo), y también que tiene 4 a 10 átomos de carbono, tal como n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, y similares.

40 Los términos "alquilo C₈-C₂₂" o "alquilo C₁₀-C₂₀" indican un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado (es decir, alquilo), que puede tener de 8 a 22 átomos de carbono o de 10 a 20 átomos de carbono, respectivamente. Los términos alquilo C₈-C₂₂ y alquilo C₁₀-C₂₀ incluyen radicales alquilo individuales que tienen de 8 a 22 átomos de carbono o de 10 a 20 átomos de carbono, respectivamente, pero también mezclas de radicales alquilo diferentes que tienen de 8 a 22 átomos de carbono o 10 a 20 átomos de carbono, respectivamente. Los ejemplos incluyen n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo (laurilo), isododecilo, n-tridecilo, isotridecilo, n-tetradecilo (= miristilo) y sus isómeros, n-pentadeceno y sus isómeros, n-hexadeceno (= cetilo) y sus isómeros, n-heptadeceno y sus isómeros, n-octadeceno (= estearilo) y sus isómeros, n-nonadecilo y sus isómeros, n-eicosano (= araquidilo), n-heneicosano y sus isómeros y n-docosano (= behenilo) y sus isómeros.

Los términos "alcohol C₁-C₁₀", "alcohol C₈-C₂₂" o "alcohol C₁₀-C₂₀" indican compuestos monohidroxi alifáticos de la fórmula R-OH, en la que R es "alquilo C₁-C₁₀", "alquilo C₈-C₂₂" o "alquilo C₁₀-C₂₀", respectivamente.

50 El "contenido de VOC" como se hace referencia en la presente se refiere a la concentración total de compuestos orgánicos volátiles como se determina de acuerdo con la norma DIN ISO 11890-2:2013-07.

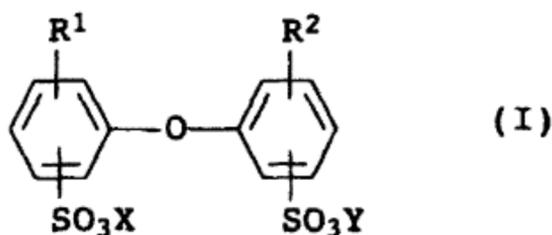
De acuerdo con la invención, la dispersión polimérica acuosa contiene al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno, en adelante emulsionante N. El emulsionante N se selecciona preferentemente de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados, es decir, de compuestos de fórmula (N1)

55



en la que R es alquilo C_{10} - C_{20} , en particular alquilo C_{12} - C_{18} y n indica el número promedio de las unidades de repetición CH_2CH_2O . Normalmente, n está en el intervalo de 2 a 60, en particular en el intervalo de 10 a 50.

- 5 En un grupo particular de realizaciones, el emulsionante N comprende al menos un alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, es decir, n está en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50. En este grupo particular de realizaciones, el emulsionante N puede comprender uno o más alcoholes C_{10} - C_{20} etoxilados adicionales que tienen un grado de etoxilación fuera del intervalo de 25 a 60, por ejemplo, un grado de etoxilación en el intervalo de 5 a < 25. En este grupo particular de realizaciones, el alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, preferentemente asciende a al menos 40% en peso, en particular al menos 60% en peso o al menos 80% en peso, en base al peso total del emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa. Especialmente, el alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, es el único emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa o asciende a al menos 95% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa.
- 10
- 15 De acuerdo con la invención, la dispersión polimérica acuosa contiene al menos un emulsionante aniónico. El emulsionante aniónico preferentemente contiene menos de 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, en base al peso total de la combinación de emulsionantes, de emulsionantes aniónicos que tienen unos o más grupos sulfonato unidos aromáticos, tal como sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alquiinaftaleno, o difeniléterdisulfonatos mono- o bisalquilados, tal como emulsionantes de fórmula (I):



- 20 en la que X e Y indican iones metálicos, tal como iones de sodio, potasio o calcio, o amonio y R^1 y R^2 indican hidrógeno o alquilo C_4 - C_{22} , a condición de que como máximo uno de R^1 y R^2 indique hidrógeno.

Los emulsionantes aniónicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sulfonatos de alquilo C_8 - C_{22} , sulfatos de mono-alquilo C_8 - C_{22} , y las sales de semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C_8 - C_{22} etoxilados y sus mezclas.

- 25 Los emulsionantes aniónicos particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos de mono-alquilo C_{10} - C_{16} , y las sales de semiésteres de ácido sulfúrico con un alcohol etoxilado de C_{10} - C_{16} , y sus mezclas.

Los emulsionantes aniónicos especialmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sulfatos de mono-alquilo C_{10} - C_{16} , y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C_{10} - C_{16} etoxilados, que tienen un grado de etoxilación en el intervalo de 2 a 10, y sus mezclas.

- 30 Los emulsionantes aniónicos aún más preferidos se seleccionan de combinaciones de al menos un sulfato de mono-alquilo C_{10} - C_{16} y al menos una sal de un semiéster de ácido sulfúrico con un alcohol C_{10} - C_{16} etoxilado, en particular de combinaciones de al menos un sulfato de mono-alquilo C_{10} - C_{16} y al menos una sal de un semiéster de ácido sulfúrico con un alcohol C_{10} - C_{16} etoxilado, que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 2 a 10.

- 35 Los emulsionantes aniónicos normalmente están presentes en la forma de sus sales, en particular en la forma de sus sales de metal alcalino o en la forma de sus sales de amonio. Se comprende que las sales de metales alcalinos significan particularmente las sales de sodio y potasio. Se comprende particularmente que las sales de amonio significan las sales que llevan NH_4^+ como contraión.

En particular, la combinación de emulsionantes comprende

- 40 i. al menos un alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, en el que al menos un alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50 preferentemente asciende a al menos 40% en peso, en particular al menos 60% en peso o al menos 80% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa, y en el que el alcohol C_{10} - C_{20} etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, especialmente el único emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa o asciende a al menos 95% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa; y
- 45

ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona del grupo que consiste en sulfatos de mono-alquilo C₁₀-C₁₆, y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con un alcohól C₁₀-C₁₆ etoxilado, y sus mezclas.

Más en particular, la combinación de emulsionantes comprende

5 i. al menos un alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, en el que al menos un alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50 preferentemente asciende a al menos 40% en peso, en particular al menos 60 % en peso o al menos 80% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa, y en el que el alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, es especialmente el único emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa o asciende a al menos 95% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa; y

10 ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona del grupo que consiste en sulfatos de mono-alquilo C₁₀-C₁₆, y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₁₀-C₁₆ etoxilados, que tienen un grado de etoxilación en el intervalo de 2 a 10, y sus mezclas.

15 Especialmente, la combinación de emulsionantes comprende

20 i. al menos un alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, en el que al menos un alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50 preferentemente asciende a al menos 40% en peso, en particular al menos 60% en peso o al menos 80% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa, y en el que el alcohól C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50, es especialmente el único emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa o asciende a al menos 95% en peso, en base al peso total de emulsionante N contenido en la dispersión polimérica acuosa; y

25 ii. una combinación de al menos un sulfato de mono-alquilo C₁₀-C₁₆ y al menos una sal de un semiéster de ácido sulfúrico con un alcohól C₁₀-C₁₆ etoxilado, en particular una combinación de al menos un sulfato de mono-alquilo C₁₀-C₁₆ y al menos una sal de un semiéster de ácido sulfúrico con un alcohól C₁₀-C₁₆ etoxilado, que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 2 a 10.

30 En la combinación de emulsionantes contenida en la dispersión polimérica, la relación en peso de emulsionante aniónico ii) a emulsionante no iónico i) contenido en la dispersión polimérica acuosa normalmente es de 1 : 1,5 a 5 : 1 en particular de 1 : 1 a 3 : 1, especialmente de 1,2 : 1 a 2,5 : 1.

La cantidad total de emulsionantes contenida en la dispersión polimérica acuosa normalmente está en el intervalo de 0,5 a 5% en peso, en particular en el intervalo de 1 a 3% en peso, en base al polímero disperso contenido en la dispersión polimérica.

35 De acuerdo con la invención, el polímero, que se dispersa en la dispersión polimérica acuosa está compuesto por monómeros etilénicamente insaturados M que comprenden:

40 - 80 a 99,9% en peso, en particular 90 a 99,8% en peso, especialmente 95 a 99,7% en peso o 97 a 99,5% en peso, en base al peso total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1; y
- 0,1 a 5% en peso, en particular 0,2 a 4% en peso, especialmente 0,3 a 3% en peso o 0,5 a 2,5%, en base al peso total de monómeros M, de ácido metacrílico.

Los acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ adecuados del grupo de monómeros M1 incluyen, pero sin limitación, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo y acrilato de 2-propilheptilo.

45 Los metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀ adecuados del grupo de monómeros M1 incluyen, pero sin limitación, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de n-heptilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-decilo y metacrilato de 2-propilheptilo.

50 Preferentemente, los monómeros M1 son una mezcla de al menos un metacrilato de alquilo C₁-C₄ y al menos un acrilato de alquilo C₂-C₁₀, en particular una mezcla de al menos un metacrilato de alquilo C₁-C₄ y al menos un acrilato de alquilo C₄-C₁₀ metilmetacrilato diferente de acrilato de terc-butilo.

Más en particular el monómero M1 se selecciona de las siguientes mezclas:

M1a: mezclas de metilmetacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de

ES 2 763 773 T3

n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀;

M1b: mezclas de terc-butilacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀; y

- 5 M1c: mezclas de metilmetacrilato y acrilato de terc-butilo con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀.

Se da preferencia a las mezclas de monómeros M1a. Especialmente, el monómero M1 se selecciona de mezclas de metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo.

En el grupo muy preferido de realizaciones, el monómero M1 se selecciona de las mezclas M1a, M1b y M1c y ácido metacrílico.

- 10 En un grupo especial de realizaciones, el monómero M1 se selecciona de mezclas de metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo y ácido metacrílico.

Además de los monómeros M1 y M2, los monómeros M, que constituyen el polímero disperso contenido en la dispersión polimérica acuosa, pueden contener uno o más monómeros adicionales M3 en las cantidades dadas anteriormente.

- 15 Los monómeros M3 adicionales adecuados incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados M3a que tienen una solubilidad limitada en agua, por ejemplo, como máximo 50 g/l a 25 °C y 0,1 MPa, tal como

- ésteres de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₃₀, tal como los diésteres de ácido maleico y ácido fumárico;

- hidrocarburos vinilaromáticos tal como estireno;

- 20 - olefinas y haloolefinas, tal como etileno, propeno, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno;

- vinil ésteres y alil ésteres de ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀ saturados, especialmente de ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀ saturados, tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo, octanoato de vinilo y vinil ésteres de ácidos versáticos.

- 25 La cantidad total de monómeros M3a generalmente no excede 19,9% en peso, en particular 9,8% en peso, especialmente 4,7% en peso o 2,5%, en base al peso total de monómeros M.

Otros monómeros M3 adecuados también incluyen monómeros etilénicamente insaturados neutros M3b que tienen una solubilidad en agua más de 50 g/l a 25 °C y 0,1 MPa, tal como

- amidas primarias de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tal como acrilamida y metacrilamida;

- 30 - monómeros monoetilénicamente insaturados que llevan grupos urea o ceto, tal como (met)acrilato de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etilo, (met)acrilato de 2-ureido, metacrilato de N-[2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo], acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetona-acrilamida (DAAM) y diacetona metacrilamida;

- 35 - ésteres hidroxi-alquil C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, especialmente ésteres hidroxi-alquil C₂-C₄, o ácido acrílico o de ácido metacrílico, también denominados en adelante (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc.;

- N-vinil lactamas, tal como N-vinil pirrolidona;

y sus mezclas.

- 40 Preferentemente, la cantidad de monómeros M3b no excede la cantidad de monómeros M2. En particular, la cantidad de monómeros M3b es menor de 0,5% en peso, en particular menor de 0,2% en peso y especialmente menor de 0,1% en peso, en base al peso total de monómeros M.

- 45 Los monómeros M3 también pueden comprender un monómero reticulación M3c, solo o en adición a los monómeros mencionados anteriormente M3a y M3. Los monómeros que poseen una función de reticulación son compuestos que tienen al menos dos, por ejemplo, 2 - 6, enlaces dobles no conjugados, etilénicamente insaturados, y polimerizables, en la molécula. Se apreciará que también se pueden usar mezclas de los monómeros M3c mencionados anteriormente.

Los monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, alil éteres o vinil éteres de

alcoholes polihídricos que tienen al menos 2 grupos OH, por ejemplo, de 2 - 6 grupos OH. Los grupos OH de los alcoholes polihídricos pueden estar total o parcialmente eterificados o esterificados. Los agentes de reticulación, sin embargo, comprenden al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados. Los ejemplos de los alcoholes polihídricos incluyen, pero sin limitación, alcoholes dihídricos, tal como, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-eno-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentil glicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, neopentil glicol monoéster del ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)-fenil]propano, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, tetrapropilen glicol, 3-tiapentano-1,5-diol, y también polietilen glicoles, polipropilen glicoles, copolímeros en bloque de óxido de etileno u óxido de propileno, copolímeros aleatorios de óxido de etileno y óxido de propileno y politetrahidrofuranos que tienen pesos moleculares en cada caso de 200 a 10.000. Los ejemplos de alcoholes polihídricos que tienen más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerol, pentaeritrol, 1,2,5-pentanetriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares tal como sacarosa, glucosa y manosa. Los alcoholes polihídricos que tienen más de dos grupos OH se pueden alcoxilar con óxido de etileno u óxido de propileno.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, los vinil ésteres y los ésteres de alcoholes monohídricos, etilénicamente insaturados con ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, los ejemplos son los ésteres con ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los ejemplos de alcoholes etilénicamente insaturados son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitlopentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinamílico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. Un agente de reticulación M3c preferido de este grupo es metacrilato de alilo.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, los vinil ésteres y los ésteres de alcoholes monohídricos, etilénicamente insaturados con ácidos carboxílicos polibásicos, los ejemplos son ésteres de ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros monómeros M3c adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con los alcoholes polihídricos descritos anteriormente, los ejemplos son los de ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos de cadena lineal o ramificada, lineales o cíclicos que poseen al menos dos dobles enlaces, que en el caso de los hidrocarburos alifáticos no se deben conjugar, los ejemplos son divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos que tienen pesos moleculares de 200 a 20.000.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, las acrilamidas, metacrilamidas y N-alilaminas de al menos aminos difuncionales. Dichas aminos son, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforonodiamina. Asimismo, son adecuadas las amidas formadas a partir de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o al menos ácidos carboxílicos dibásicos, de los tipos descritos anteriormente.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, sales de trialilamina y trialilmonoalquilamonio, por ejemplo, cloruro de trialilmetilamonio o metilsulfato de trialilmetilamonio.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, compuestos de N-vinilo de derivados de urea, al menos amidas difuncionales, cianuratos o uretanos, tal como urea, etilenurea, propilenurea o tartaramida, por ejemplo, tal como N, N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros monómeros M3c adecuados son, por ejemplo, divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Los monómeros M3c preferidos son los ésteres de alcoholes monohídricos, etilénicamente insaturados con ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, en particular los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, y especialmente los alil ésteres de ácido acrílico o metacrílico.

Los monómeros M incluyen generalmente no más de 2% en peso, en particular no más de 1,5% en peso y especialmente no más de 1 % en peso de monómeros M3c, por ejemplo, de 0,0005% a 2%, en particular de 0,001% a 1,5%, especialmente 0,01% a 1,5%, en peso, en base al peso total de los monómeros M. Con frecuencia, los monómeros M no contienen más de 0,01% de monómeros M3c, especialmente sin o prácticamente sin monómeros M3c.

La reticulación también se puede lograr, por ejemplo, por medio de grupos funcionales que son capaces de reaccionar con grupos funcionales complementarios. En tal caso, los grupos complementarios pueden estar unidos al polímero en emulsión o para la reticulación es posible usar un agente de reticulación capaz de entrar en una reacción de reticulación química con grupos funcionales del polímero en emulsión. Los monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen tales grupos funcionales se denominan en adelante monómeros reticulables o monómeros M3d, respectivamente. Los grupos funcionales reactivos, que son capaces de reaccionar con grupos complementarios

5 incluyen, por ejemplo, un grupo aldehído, un grupo ceto y un grupo oxirano y grupos hidroximetilo unidos a N. Los grupos funcionales son preferentemente grupos ceto o grupos aldehído. Los monómeros M3d adecuados incluyen acroleína, metacroleína, vinil alquil cetonas que tienen 1 a 20, preferentemente 1 a 10, átomos de carbono en el radical alquilo, formilietireno, alquil ésteres de ácido (met)acrílico que tienen uno o dos grupos ceto o aldehído o un grupo aldehído y un grupo ceto en el radical alquilo, el radical alquilo comprende preferentemente un total de 3 a 10 átomos de carbono, los ejemplos son (met)acriloxialquilpropanales, como se describe en el documento DE-A-2722097. Además, también son adecuadas las N-oxoalquil(met)acrilamidas de la clase conocida, por ejemplo, de los documentos US-A-4226007, DE-A-2061213 o DE-A-2207209. Los monómeros M3d particularmente preferidos son (met)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y, más particularmente, diacetonaacrilamida.

10 Si los monómeros contienen un monómero M3d, la dispersión polimérica puede contener un agente de reticulación externo. Los agentes de reticulación externos normalmente son un compuesto con al menos 2 grupos funcionales, más en particular 2 a 5 grupos funcionales, que son capaces de reaccionar con los monómeros M3d funcionales, formando de este modo un enlace covalente. Los grupos funcionales para la reticulación de los grupos ceto o aldehído incluyen, por ejemplo, grupos hidrazida, hidroxilamina o éter de oxima o amino. Los compuestos adecuados de grupos hidrazida son, por ejemplo, hidrazidas policarboxílicas que tienen un peso molar de hasta 500 g/mol. Los compuestos de hidrazida particularmente preferidos son las dihidrazidas dicarboxílicas que tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Sus ejemplos incluyen dihidrazida oxálica, dihidrazida malónica, dihidrazida succínica, dihidrazida glutárica, dihidrazida adípica, dihidrazida sebácaica, dihidrazida maleica, dihidrazida fumárica, dihidrazida itacónica y/o dihidrazida isoftálica. Los siguientes son de particular interés: dihidrazida adípica, dihidrazida sebácaica y dihidrazida isoftálica. Los compuestos adecuados con grupos hidroxilamina o éter de oxima se especifican, por ejemplo, en el documento WO 93/25588.

Los monómeros M incluyen generalmente no más de 5% en peso, en particular no más de 3% en peso y especialmente no más de 2% en peso de monómeros M3d, por ejemplo, de 0,005% a 5%, en particular de 0,01% a 3%, especialmente 0,1 % a 2%, en peso, en base al peso total de los monómeros M. Con frecuencia, los monómeros M no contienen más de 0,1% de monómeros M3d, especialmente sin o prácticamente sin monómeros M3d.

En una realización de la invención, los monómeros M comprenden un monómero de silano M3e como monómero M3. Los monómeros de silano adecuados contienen un doble enlace etilénicamente insaturado, preferentemente un grupo vinilo, alilo, acrílico o metacrílico y un grupo sililo, en particular un grupo trialcóxilisililo, tal como un grupo trimetoxilisililo o trietoxilisililo o un grupo alquildialcoxilisililo, tal como un grupo metildimetoxilisililo, etildimetoxilisililo, metildietoxilisililo o etildietoxilisililo. Los monómeros de silano M3e adecuados incluyen, por ejemplo, viniltrialcoxilisilanos, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, alquiltrialcoxilisilanos, por ejemplo, metiltrialcoxilisilano, o (met)acriloxialquiltrialcoxilisilanos, por ejemplo, (met)acriloxipropil-trimetoxisilano y (met)acriloxipropiltrióxilisilano. Si están presentes, los monómeros M comprenden monómero de silano M3e en cantidades de hasta 2% en peso, en particular de 0,05% a 1 % en peso, en base al peso total de los monómeros M.

35 Los monómeros M3 adicionales adecuados también incluyen monómeros ácidos monoetilénicamente insaturados M3f diferentes a ácido metacrílico que tienen, en particular los que tienen una solubilidad en agua de más de 50 g/l a 25°C y 0,1 MPa, tal como

- ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono diferentes al ácido metacrílico, tal como ácido acrílico;
- 40 - ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tal como ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico;
- ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales, tal como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, especialmente sus sales, específicamente sus sales de sodio;
- 45 - monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un grupo fosfato o fosfonato y sus sales, tal como ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, acrilato de 2-fosfonoetilo, metacrilato de 2-fosfonoetilo, acrilato de fosfonopropilo, metacrilato de fosfonopropilo, ácidos estirenofosfónicos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico y monoésteres fosfóricos de los ésteres de hidroxialquilo C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados especificados a continuación, por ejemplo, los monoésteres fosfóricos de (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, y especialmente las sales de los monómeros monoetilénicamente insaturados mencionados anteriormente que tienen un grupo fosfato o fosfonato, específicamente sus sales de sodio;
- 50

55 y sus mezclas. De acuerdo con la invención, los monómeros M comprenden menos de 0,1% en peso, en particular menos de 0,05% en peso, en base al peso total de los monómeros M, de los monómeros M3f. En particular, los monómeros M no comprenden ningún monómero M3f.

Las dispersiones poliméricas acuosas tienen una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, en

particular de 30 a 65 °C, especialmente en el intervalo de 35 a 60 °C. En el caso de un polímero multietapa que contiene 2 o más polímeros o fases poliméricas, respectivamente, con diferentes temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de transición vítrea de las fases del polímero individuales pueden estar fuera de los intervalos dados en la presente. Sin embargo, una temperatura de transición vítrea promedio en peso $T_g(av)$ calculada por la ecuación

$$5 \quad T_g(av) = (T_g(1)*w_1 + T_g(2)*w_2 \dots T_g(n)*w_n)$$

está en el intervalo de 25 a 75 °C, en particular de 30 a 65 °C, especialmente en el intervalo de 35 a 60 °C. En la ecuación, $T_g(1)$, $T_g(2)$ a $T_g(n)$ indican las temperaturas de transición vítrea individuales en °C o K de los polímeros individuales 1, 2 a n mientras que w_1 , w_2 a w_n indican la cantidad en % en peso de los polímeros individuales 1, 2 a n. Por ejemplo, una dispersión acuosa de un polímero multietapa que contiene 20% en peso de una primera fase de polímero 1 que tiene una T_g de -10 °C y 80% en peso de una segunda fase de polímero que tiene una T_g de + 40 °C tiene una T_g promedio en peso (av) = 34 °C. Si el polímero de las dispersiones poliméricas acuosas contiene polímeros que tienen una T_g diferente, la diferencia entre la T_g más baja y la T_g más alta puede ser tan alta como por ejemplo, 100 °C, por ejemplo, de 10 a 100 °C. Preferentemente, el polímero disperso en la dispersión polimérica acuosa tiene solo una T_g , o, si contiene polímeros que tienen diferentes T_g , la diferencia máxima de la T_g más baja y la T_g más alta no excede 20 K, en particular 10 K. Preferentemente, la cantidad de polímeros o fases poliméricas, respectivamente, que tienen una T_g por encima de 70 °C es menor de 20%, en base a la cantidad total del polímero contenido en la dispersión polimérica acuosa.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se realiza mediante el procedimiento DSC (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición de punto medio) de acuerdo con la norma DIN 53765: 1994-03 o ISO 11357-2, con preparación de muestra preferentemente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 16805: 2005.

De acuerdo con Fox (T_g Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, page 123) y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry] (vol. 19, page 18, 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), la siguiente es una buena aproximación de la temperatura de transición vítrea de no más que copolímeros ligeramente reticulados:

$$25 \quad 1/T_g(\text{Fox}) = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

en la que x_1 , x_2 , ..., x_n son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_{g1} , T_{g2} , ..., T_{gn} son las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los polímeros sintetizados solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n a la vez. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros se conocen y se enumeran, por ejemplo, en la Ullmann's Encyclopädie of Industrial Chemistry, 5th ed., vol. A21, page 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989.

En las dispersiones poliméricas acuosas S, los polímeros dispersos están en forma de partículas de polímero. Las partículas de polímero tienen típicamente un diámetro promedio en peso D_w en el intervalo de 50 a 500 nm, en particular en el intervalo de 60 a 300 nm y especialmente en el intervalo de 80 a 200 nm. La determinación de los diámetros de partícula promedio en peso es conocida por un experto en la técnica y se lleva a cabo, por ejemplo, mediante el procedimiento de ultracentrifugación analítica. En la presente memoria descriptiva, se entiende que el diámetro de partícula promedio en peso significa el valor D_{w50} promedio en peso determinado por el procedimiento de centrifugación analítica (véase S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, pages 147 to 175). El diámetro de partícula promedio en peso también se puede determinar mediante HDC (fraccionamiento de cromatografía hidrodinámica), tal como, por ejemplo, se describe en H. Wiese, "Characterization of Aqueous Polymer Dispersions" in Polymer Dispersions and Their Industrial Applications (Wiley-VCH, 2002), pp. 41-73. Por ejemplo, las mediciones de HDC se pueden llevar a cabo usando un analizador de distribución de tamaño de partículas PL-PSDA (Polymer Laboratories, Inc.), mediante la inyección de una pequeña cantidad de muestra en un eluyente acuoso que contiene un emulsionante, lo que produce una concentración de aprox. 0,5 g/l y el bombeo de la mezcla resultante a través de un tubo capilar de vidrio de aprox. 15 mm de diámetro empaquetado con esferas de poliestireno. De acuerdo con lo determinado por su diámetro hidrodinámico, las partículas más pequeñas pueden acceder estéricamente a regiones de flujo más lento en los capilares, de modo que, en promedio, las partículas más pequeñas experimentan un flujo de elución más lento.

El fraccionamiento se puede monitorizar finalmente usando, por ejemplo, un detector UV que mide la extinción a una longitud de onda fija de 254 nm.

Preferentemente, los polímeros en dispersión polimérica tienen una distribución estrecha del tamaño de partículas. Más en particular, la relación de diámetro de partícula promedio en peso D_{w50} y diámetro de partícula promedio en número D_{N50} , es decir, el cociente D_{w50}/D_{N50} , no excede un valor de 2,0, preferentemente 1,5 y especialmente 1,2 o 1,1, en el que tanto D_{w50} como D_{N50} se determinan por el procedimiento de centrifugación analítica.

Como se indicó anteriormente, las dispersiones poliméricas acuosas se pueden obtener mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de los monómeros etilénicamente insaturados M, como se describió anteriormente.

5 En una polimerización en emulsión acuosa, una emulsión acuosa de los monómeros etilénicamente insaturados M se somete a condiciones de polimerización. Para este fin, se pone en contacto una emulsión acuosa de los monómeros M con un iniciador de polimerización por radicales libres (iniciador de radicales libres) a una temperatura suficiente para generar los radicales libres.

10 La combinación de emulsionante contenida en la dispersión polimérica acuosa se usa habitualmente para estabilizar la emulsión acuosa de los monómeros M a ser polimerizados. En otras palabras, la emulsión acuosa de los monómeros M se somete a la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres en presencia de la combinación de emulsionantes. Obviamente, es posible usar solo una porción de la cantidad de la combinación de emulsionantes contenida en la dispersión polimérica acuosa durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres y añadir el resto después. Con frecuencia, una porción principal, en particular al menos 90% o la cantidad total de la combinación de emulsionante, que está contenida en la dispersión polimérica acuosa, se usa durante la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres.

15 Las condiciones requeridas para la realización de la polimerización en emulsión iniciada por radicales libres de los monómeros M son suficientemente familiares para los expertos en la técnica, por ejemplo, a partir de la técnica anterior citada al principio y de "Emulsionspolimerisation" [Emulsion Polymerization] en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, pages 659 ff. (1987); D. C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, pages 35 ff. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, chapter 5, pages 246 ff. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, pages 135 to 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); DE-A40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer [Dispersions of Synthetic High Polymers], F. Holscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)].

25 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres generalmente se desencadena por medio del iniciador de radicales libres. Los iniciadores de radicales libres pueden ser, en principio, peróxidos o compuestos azo. Por supuesto, los sistemas iniciadores redox también son útiles. Los peróxidos usados, en principio, pueden ser peróxidos inorgánicos, tal como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tal como las sales de mono o di-metal alcalino o de amonio de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, las sales de mono y disodio, potasio o amonio, o peróxidos orgánicos tal como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-
30 metilo o hidroperóxido de cumilo, y también peróxidos de dialquilo o diarilo, tal como peróxido de di-terc-butilo o di-cumilo. Los compuestos azo usados son 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). Los agentes oxidantes adecuados para los sistemas iniciadores redox son esencialmente los peróxidos especificados anteriormente. Los agentes reductores correspondientes que se pueden usar son compuestos de azufre con un bajo estado de oxidación,
35 tal como sulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfitos de metales alcalinos, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidosulfoxilatos, por ejemplo, formaldehidosulfoxilato de sodio y potasio, sales de metales alcalinos, específicamente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, por ejemplo, hidrogenosulfuro de potasio o sodio, sales de metales polivalentes, tal como sulfato de hierro
40 (II), sulfato de amonio de hierro (II), fosfato de hierro (II), dioles de eno, tal como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico, y sacáridos reductores, tal como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

Los iniciadores de radicales libres preferidos son los peróxidos inorgánicos, especialmente los peroxodisulfatos, y los sistemas iniciadores redox.

45 En general, la cantidad de iniciador de radicales libres usada, en base a la cantidad total de monómeros M es de 0,01% a 5% en peso, preferentemente de 0,1% a 3% en peso y en especial preferentemente de 0,2% a 1,5% en peso.

50 La cantidad de iniciador de radicales libres requerida para la polimerización en emulsión se puede cargar inicialmente en el recipiente de polimerización en su totalidad. Sin embargo, es ventajoso inicialmente no cargar o simplemente cargar una porción del iniciador de radicales libres, preferentemente no más de 30% en peso, especialmente no más de 20% en peso, en base a la cantidad total del iniciador de radicales libres que se requiere en el medio de polimerización acuoso antes del inicio de la reacción de polimerización, y después, en condiciones de polimerización durante la emulsión de radicales libres, añadir la cantidad total o cualquier cantidad residual restante, de acuerdo con el consumo, por partidas, en una o más porciones o continuamente con caudales de flujo constantes o variables.

55 Se entiende que el inicio de la reacción de polimerización significa el inicio de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio de polimerización acuoso después de que el iniciador de radicales libres haya formado los radicales libres. La reacción de polimerización se puede iniciar mediante la adición del iniciador de radicales libres al medio de polimerización acuoso en el recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Alternativamente, es posible cargar inicialmente una pequeña porción de los monómeros M en el recipiente de polimerización, añadir una porción o la totalidad del iniciador de radicales libres al recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo, a baja

temperatura, y después establecer condiciones de polimerización en el medio de polimerización acuoso. En general, se entiende que las condiciones de polimerización significan aquellas temperaturas y presiones bajo las que se produce la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres a una velocidad de polimerización suficiente. Estas dependen particularmente del iniciador de radicales libres usado. Ventajosamente, el tipo y la cantidad del iniciador de radicales libres, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización, se seleccionan de manera tal que siempre haya una cantidad suficiente de radicales iniciadores para iniciar o mantener la reacción de polimerización.

Más en particular, se ha descubierto que es útil cargar inicialmente una porción del iniciador de radicales libres, preferentemente no más de 30% en peso, especialmente no más de 20% en peso, en base a la cantidad total de iniciador de polimerización requerido para la polimerización de monómeros M.

Para la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres, los monómeros M se pueden cargar inicialmente por completo en el recipiente de reacción o alimentarse en el transcurso de la polimerización. Más en particular, se ha descubierto que es útil añadir la mayoría de los monómeros M, especialmente al menos 95% en peso, o la totalidad de los monómeros M a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización. Preferentemente, los monómeros M se añaden durante un periodo de al menos 30 minutos, especialmente durante un periodo de 0,5 a 10 h y particularmente durante un periodo de 1 a 5 h. Los monómeros M se pueden añadir en sustancia o preferentemente en forma de una emulsión acuosa. Preferentemente, los monómeros M se añaden continuamente en caudales de flujo constantes. Preferentemente, la totalidad de los monómeros M se dosifica como una mezcla de monómeros de los monómeros M1 y M2, en forma especialmente ventajosa en forma de una emulsión acuosa de monómero.

Durante la adición de los monómeros M, el tipo de monómeros y/o sus cantidades relativas se pueden alterar en forma continua o por etapas. Sin embargo, también es posible que el tipo y las cantidades relativas de monómeros M que se añaden a la reacción de polimerización permanezcan constantes. Por ejemplo, es posible que la relación de monómeros M1 y M2 aumente o disminuya durante la adición. Sin embargo, se ha descubierto que es beneficioso, si los monómeros M2 se añaden durante la adición de los monómeros M1, que el periodo para la adición de los monómeros M2 sea de al menos 30% del periodo para la adición de los monómeros M1. Se pueden añadir diferentes monómeros a la reacción de polimerización a través de diferentes alimentaciones. Sin embargo, es beneficioso mezclar los monómeros M de antemano.

En una realización preferente de la invención, la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros M se produce en presencia de látex de siembra. El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas que tienen un diámetro promedio de partículas de preferentemente 20 a 40 nm. El látex de siembra se usa en una cantidad preferentemente de 0,05% a 5% en peso, más preferentemente de 0,1% a 3% en peso, en base a la cantidad total de monómero del polímero. Por ejemplo, un látex a base de poliestireno o a base de metacrilato de polimetilo es adecuado. Un látex de siembra preferido es la semilla de poliestireno.

La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de la invención se puede realizar a temperaturas en el intervalo de 0 a 170 °C. Las temperaturas empleadas son generalmente de 50 a 120 °C, frecuentemente de 60 a 120 °C y a menudo de 70 a 110 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se puede realizar a una presión de menos de, igual o más de 0,10 MPa (presión atmosférica), por lo que la temperatura de polimerización puede exceder 100 °C y puede ser de hasta 170 °C. Si las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo bajo presión reducida, se establecen presiones de 0,095 MPa, frecuentemente de 0,09 MPa y a menudo 0,085 MPa (absoluta). Ventajosamente, la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se realiza a 0,10 MPa con exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón.

La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de los monómeros M se puede realizar opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena. Se entiende que los agentes de transferencia de cadena significan compuestos que transfieren radicales libres y que reducen el peso molecular o el crecimiento de la cadena de control en la polimerización. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena son compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, compuestos tio orgánicos tal como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, por ejemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol y sus compuestos isoméricos, n-octanotiol y sus compuestos isoméricos, n-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, n-decanotiol y sus compuestos isoméricos, n-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, n-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos, por ejemplo, 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tal como bencenotiol, orto, meta o para-metilbencenotiol, y también otros compuestos de azufre descritos en Polymer Handbook, 3rd edition, 1989, J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons, section II, pages 133 to 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos tal como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, tal como ácido oleico, dienos que tienen dobles enlaces no conjugados, tal como divinilmetano o

vinilciclohexano, o hidrocarburos que tienen átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, por ejemplo, tolueno. Alternativamente, es posible usar mezclas de los agentes de transferencia de cadena mencionados anteriormente que no se alteran entre sí. La cantidad total de agentes de transferencia de cadena usados opcionalmente en el procedimiento de la invención, en base a la cantidad total de monómeros M, generalmente no excede de 1% en peso.

5 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de los monómeros M se efectúa naturalmente en un medio de polimerización acuoso. El medio de polimerización acuoso puede comprender en principio cantidades menores ($\leq 5\%$ en peso) de disolventes orgánicos solubles en agua, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Preferentemente, sin embargo, la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de los monómeros M se lleva a cabo en ausencia de tales disolventes.

10 Con frecuencia, es ventajoso cuando la dispersión polimérica acuosa obtenida al finalizar la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres se somete a un tratamiento posterior, para reducir el contenido de monómero residual. Este tratamiento posterior se realiza químicamente, por ejemplo, completando la reacción de polimerización que usa un sistema iniciador de radicales libres más efectivo (denominado pospolimerización), y/o físicamente, por ejemplo, mediante la extracción de la dispersión polimérica acuosa con vapor o gas inerte. Los procedimientos
15 químicos y físicos correspondientes son familiares para los expertos en la técnica; véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE -A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y DE-A 19847115. La combinación de postratamiento químico y físico tiene la ventaja de que elimina no solo los monómeros etilénicamente insaturados no convertidos sino también otros constituyentes orgánicos volátiles disruptivos (VOC) de la dispersión polimérica acuosa.

20 Las dispersiones poliméricas acuosas utilizadas generalmente tienen contenidos de sólidos en el intervalo de 15% a 75%, preferentemente de 40% a 65% en peso, en particular de 45 a 60% en peso.

La dispersión polimérica acuosa, que se puede obtener mediante la polimerización en emulsión iniciada por radicales, contiene un polímero disperso, que consiste esencialmente en los monómeros M polimerizados usados para la polimerización y opcionalmente radicales del iniciador y el agente de transferencia de cadena, la combinación de
25 emulsionantes y agua. El polímero disperso de los monómeros M polimerizados se denomina en adelante polímero P.

Las dispersiones poliméricas acuosas se usan como aglutinantes en las composiciones de revestimiento para el revestimiento de las placas de fibrocemento.

Dado que el polímero contenido en la dispersión polimérica acuosa contiene grupos ácidos de los monómeros M2 y opcionalmente de otros monómeros y el iniciador de la polimerización, la dispersión polimérica acuosa se neutraliza
30 frecuentemente antes de formularla como una composición de revestimiento. La neutralización de los grupos ácidos del polímero se logra mediante agentes neutralizantes conocidos por los expertos en la técnica después de la polimerización y/o durante la polimerización. Por ejemplo, el agente neutralizante se puede añadir en una alimentación conjunta con los monómeros a polimerizar, o en una alimentación separada. Los agentes neutralizantes adecuados incluyen aminas orgánicas, hidróxidos alcalinos, hidróxidos de amonio. En un grupo preferido de realizaciones, no se
35 usa amina orgánica para la neutralización con el fin de mantener el contenido de componentes volátiles orgánicos, es decir, el VOC lo más bajo posible. En particular, la neutralización se logra usando amoníaco o hidróxidos alcalinos, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Preferentemente, se añade una porción de la base durante la polimerización y se añade una porción adicional, después de completar la polimerización.

40 Preferentemente, la dispersión final tiene un pH de al menos pH 8, por ejemplo, en el intervalo de pH 8 a pH 13, antes del uso en la composición de revestimiento.

La dispersión acuosa del polímero se puede usar para revestir placas de fibrocemento como si fuera una composición de revestimiento, por ejemplo, si se usa como un barniz claro.

Con frecuencia, la dispersión polimérica acuosa se formula como una composición de revestimiento. Para este propósito, la composición de revestimiento acuosa se formula con uno o más auxiliares de formulación habituales, que
45 incluyen antiespumantes y/o auxiliares formadores de película, también denominados auxiliares de coalescencia, pero también pigmentos o cargas. Además, la composición de revestimiento usada para revestir la placa de fibrocemento puede contener aditivos, lo que da como resultado una reticulación: dichos aditivos incluyen compuestos, que actúan como fotoiniciadores con el fin de reticular tras la exposición del revestimiento a radiación electromagnética, que incluyen cetonas aromáticas tal como benzofenona, de acuerdo con el documento DE-A 38 27 975. Otros aditivos de
50 reticulación son los agentes de reticulación mencionados anteriormente, tal como dihidrazidas solubles en agua, de acuerdo con el documento DE-A 39 01 073, cuando el polímero comprende monómeros que contienen carbonilo en forma copolimerizada.

En una realización preferente de la presente invención, las dispersiones poliméricas acuosas se usan como aglutinantes en un barniz transparente. En este caso, las composiciones de revestimiento comprenden, en base a su
55 peso total, 10% a 60% en peso, preferentemente de 40% a 55% en peso, del polímero P y de 0,1% a 30% en peso, preferentemente de 0,5% a 10% en peso, de auxiliares habituales, particularmente antiespumantes, auxiliares formadores de película, espesantes y/o conservantes.

Preferentemente, la composición de revestimiento de la invención se formula de manera que el VOC, como se determina de acuerdo con la norma DIN ISO 11890-2: 2013-07, es inferior a 1000 ppm, por ejemplo, mediante el uso de aditivos adecuados, que no contribuyen al VOC.

5 En otra realización de la presente invención, las dispersiones poliméricas acuosas se usan como aglutinantes en composiciones de revestimiento pigmentadas y/o cargadas. En este caso, el contenido total de polímero de la preparación acuosa en el intervalo de 10% a 60% en peso, preferentemente en el intervalo de 20% a 40% en peso, y el contenido de los auxiliares está en el intervalo de 0,1 % a 30% en peso y preferentemente en el intervalo de 0,5 a 10% en peso, y el contenido de las cargas y/o pigmentos está en el intervalo de 10% a 60% en peso y más en particular 15% a 40% en peso. La cantidad de pigmentos y/o cargas generalmente está entre 50 y 450 partes en peso, en base 10 a 100 partes en peso de copolímero P en la preparación acuosa. Además, las preparaciones pigmentadas preferentemente también incluyen un agente dispersante y/o humectante además de los auxiliares formadores de película y los antiespumantes. La proporción de pigmentos y cargas en las composiciones de revestimiento se puede describir de una manera conocida *per se* a través de la concentración de volumen de pigmento (PVC).

15 Los efectos inventivos de la dispersión polimérica se manifiestan especialmente en el caso de pinturas que contienen pigmentos que tienen una PVC de al menos 5. Preferentemente, la PVC no excede un valor de 40 y está específicamente en el intervalo de 5 a 30. Sin embargo, los efectos inventivos de las dispersiones poliméricas también se manifiestan en barnices que típicamente tienen un contenido de pigmento/ cargas inferior a 5% en peso, en base al barniz, y correspondientemente tienen una PVC inferior a 5. La PVC describe la relación del volumen de pigmentos (V_P) y cargas (V_F) en relación con el volumen total, que consiste en los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y 20 cargas en una película de revestimiento seca en porcentaje:

$$PVC = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B).$$

25 Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, pigmentos blancos inorgánicos tal como dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litozona (sulfuro de zinc + sulfato de bario), o pigmentos coloreados, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de carbón, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de Prusia o verde de París. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de emulsión de la invención también pueden comprender pigmentos de color orgánicos, por ejemplo, sepia, gomaguta, marrón Cassel, rojo toluidina, para rojo, amarillo Hansa, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinonoides e indigoides, y también dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de 30 complejos metálicos. También son adecuados los pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para mejorar la dispersión de la luz, tal como las dispersiones de Ropaque® y AQACell®. Además, son adecuadas las marcas comerciales Luconyl® de BASF SE, por ejemplo, amarillo Luconyl®, marrón Luconyl® y rojo Luconyl®, particularmente las versiones transparentes.

35 Los ejemplos de cargas adecuadas son aluminosilicatos, tal como feldespatos, silicatos, tal como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos de metales alcalinotérreos, tal como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos de metal alcalinotérreo, tal como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En las composiciones de revestimiento de la invención, se prefieren naturalmente cargas finamente divididas. Las cargas se pueden usar en forma de componentes individuales. En la práctica, sin embargo, se ha descubierto que las mezclas de cargas son particularmente útiles, por ejemplo, carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las 40 pinturas brillantes generalmente comprenden solo pequeñas cantidades de cargas muy finamente divididas, o no comprenden ninguna carga. Las cargas también incluyen agentes opacificantes que deterioran significativamente el brillo según se desee. Los agentes opacificantes son generalmente transparentes y pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los ejemplos de agentes opacificantes son los silicatos inorgánicos, por ejemplo, las marcas comerciales Syloid® de W. R. Grace & Company y las marcas comerciales Acematt® de Evonik GmbH. Los agentes opacificantes orgánicos se pueden obtener, por ejemplo, de BYK-Chemie GmbH con las marcas comerciales Ceraflour® y Ceramat®, y de Deuteron GmbH con la marca comercial Deuteron MK®.

Las composiciones de revestimiento utilizadas para revestir la placa de fibrocemento pueden contener auxiliares habituales, que incluyen, por ejemplo, uno o más de los siguientes:

- dispersantes,
- 50 - conservantes en lata,
- conservantes de película,
- fungicidas,
- alguicidas,
- espesantes,
- 55 - auxiliares de formación de película

- antiespumantes,
- promotores de flujos, y
- agentes anticongelantes.

5 Los dispersantes son, por ejemplo, polifosfatos de sodio, polifosfatos de potasio o polifosfatos de amonio, sales de metales alcalinos y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o copolímeros de anhídrido maleico, polifosfonatos, tal como 1-hidroxietano-1,1-difosfonato y sales de naftalenosulfónico, especialmente sus sales de sodio. En términos generales, la cantidad de dispersante usada es de 0,5% a 6%, preferentemente de 1% a 3% en peso, en base a la cantidad de pigmento y/o cargas.

10 Los auxiliares de formación de película adecuados son, por ejemplo, Texanol® de Eastman Chemicals y los éteres y ésteres de glicol, disponibles comercialmente, por ejemplo, en BASF SE con los nombres Solvenon®, Lusolvan® y Loxanol®, y de Dow con el nombre comercial Dowanol®. La cantidad es preferentemente <10% en peso y más preferentemente <5% en peso, en base a la formulación total. Con frecuencia, se usan auxiliares de formación de película, que por sí mismos no contribuyen al VOC de la composición de revestimiento.

15 Los espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes asociativos, tal como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es generalmente menor que 2,5% en peso y más preferentemente menor que 1,5% en peso de espesante, y especialmente de 0,05% a 1% en peso, en base al contenido de sólidos de la composición de revestimiento.

Los antiespumantes adecuados incluyen polidimetilsiloxanos, dispersiones de cera acuosas y dioles acetilénicos tal como TMDD.

20 La tasa de aplicación de la composición de revestimiento a la superficie de la placa de fibrocemento a revestir puede variar y es típicamente de 50 a 400 g/m² (calculada en base húmeda). La aplicación se puede llevar a cabo de manera convencional, mediante pulverización, alisado, aplicación con espátula, laminado o vertido. Es importante que las composiciones de revestimiento de la invención se puedan aplicar no solo en las placas de fibrocemento que ya se han endurecido, sino también en placas de fibrocemento recién preparadas. En este último caso, el secado y endurecimiento del revestimiento se realizan simultáneamente. Con frecuencia, las composiciones de revestimiento de la invención se aplican a la superficie de la placa de fibrocemento a temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura de 30 a 100 °C, en particular a una temperatura de 40 a 90 °C o de 50 a 80 °C.

Experimentos

30 El contenido de sólidos se determinó mediante el secado de una cantidad definida de la dispersión polimérica acuosa (aproximadamente 1 g) hasta peso constante en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 120 °C en una cabina de secado (aproximadamente 2 horas). Se realizaron dos mediciones separadas. El valor informado en el ejemplo es la media de las dos mediciones.

35 La media del diámetro de partícula de las partículas poliméricas se determinó mediante cromatografía hidrodinámica (HDC) a 23 °C de una dispersión polimérica acuosa, que se diluyó con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 0,05% en peso.

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante el procedimiento DSC (calorimetría diferencial de barrido, 20 K/min, medición del punto medio, norma DIN 53765) por medio de un instrumento DSC 822 (serie TA 8000) de Mettler-Toledo.

40 La temperatura mínima de formación de película (MFT) se determinó de acuerdo con la norma DIN ISO 2115: 2001-04 usando un banco de calentamiento Kofler.

Se usan las siguientes abreviaturas:

T _g :	temperatura de transición vítrea
MFT	temperatura mínima de formación de película
rpm:	rotación por minuto
% e.p.	% en peso
Brüggolit FF6 M:	solución acuosa de metanosulfonato de sodio, libre de formaldehído
TMDD:	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol
n.d.	no determinado

ES 2 763 773 T3

Emulsionantes:

	Emulsionante 1:	solución acuosa al 20% de alcohol graso C ₁₆₋₁₈ polietoxilado que tiene 18 unidades de óxido de etileno
5	Emulsionante 2:	solución acuosa al 45% de sal de sodio de dodecil difenil éter de ácido disulfónico
	Emulsionante 3:	solución acuosa al 15% de lauril sulfato de sodio
	Emulsionante 4:	solución acuosa al 20% de polietoxilato de alcohol C ₁₂₋₁₄ que tiene 8 unidades de óxido de etileno
10	Emulsionante 5:	solución acuosa al 27% de sal de sodio de polietoxilato de alcohol C ₁₂ sulfonado que tiene 3-5 unidades de óxido de etileno
	Emulsionante 6:	solución acuosa al 20% de polietoxilato de alcohol C ₁₃ ramificado que tiene 40 unidades de óxido de etileno

Dispersión comparativa C1

15 Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

402,1 g de agua

13,26 g de emulsionante 1

8,71 g de emulsionante 2

20

En un recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

560,2 g de agua

19,89 g de emulsionante 1

34,85 g de emulsionante 2

25 5,23 g solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico

13,07 g de solución acuosa al 50% de acrilamida

392,0 g de acrilato de n-butilo

908,2 g de metacrilato de metilo

30 En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

56,00 g de solución acuosa al 7% de peroxodisulfato de sodio

35 La carga inicial se calentó sin la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico a 95 °C (temperatura externa; temperatura de polimerización 90 °C, velocidad de agitación 150 rpm). Se añadió la solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Después, se iniciaron la alimentación 1 y alimentación 2. La alimentación 1 se dosificó durante 3 horas, la alimentación 2 durante 3,5 horas. La velocidad de agitación se redujo nuevamente a 100 rpm, y la agitación continuó durante 30 minutos. Durante el transcurso de 30 minutos, se dosificaron 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 9,1 g de una solución acuosa al 10% de ácido hidroximetanosulfónico. Se añadieron 2,61 g de una solución acuosa al 5% de peróxido de hidrógeno, y la mezcla se agitó durante 10 minutos. Después del enfriamiento, se llevó a cabo la neutralización con 1,57 g de NH₃ acuoso al 25%, y se añadieron 161,77 g de agua. Esto proporcionó 2620 g de una dispersión acuosa 51,6% (T_g = 44 °C).

40

Dispersión comparativa C2:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

- 5 423,18 g de agua
 25,64 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

- 10 200,51 g de agua
 47,0 g de emulsionante 3
 17,63 g de emulsionante 4
 9,84 g de solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
 3,51 g de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano
15 472,77 g de acrilato de n-butilo
 223,91 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 2

- 20 250,96 g de agua
 47,0 g de emulsionante 3
 17,63 g de emulsionante 4
 14,10 g de ácido metacrílico
 9,84 g de solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
25 3,51 g de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano
 8,46 g de terc-dodecilmercaptano
 1,40 g de alilmetacrilato
 248,16 g de acrilato de n-butilo
 432,87 g de metacrilato de metilo

30

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

60,1 g de solución acuosa al 7% de peroxodisulfato de sodio

- 35 La carga inicial se calentó (temperatura externa: 90 °C, temperatura de polimerización: 83 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó durante 1,5 horas, y después la alimentación 2 durante 1,5 horas. La alimentación 3 se dosificó durante 3 horas. A esto le siguió agitación durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 hora, se dosificaron 5,64 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 4,23 g de una solución acuosa al 10% de ácido hidroximetanosulfónico. A esto

ES 2 763 773 T3

le siguió la neutralización con 168,10 g de NaOH acuoso al 2% durante 80 min, agitación durante 10 minutos y enfriamiento. A partir de este momento se añadieron 253,43 g de agua. Esto proporcionó 2960,9 g de una dispersión polimérica acuosa 48,9% e.p. (pH = 8,1; $T_g(1)/T_g(2)$ medidas = -8 °C/38 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 158 nm.

5 Dispersión de la invención D1:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

540,80 g de agua

10 43,33 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

288,27 g de agua

15 26,0 g de emulsionante 6

21,67 g de emulsionante 3

23,2 g de emulsionante 5

2,60 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)

19,5 g de ácido metacrílico

20 184,6 g de acrilato de n-butilo

455,6 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 2

25 288,29 g de agua

26,0 g de emulsionante 6

21,67 g de emulsionante 3

23,2 g de emulsionante 5

184,6 g de acrilato de n-butilo

30 455,6 g de metacrilato de metilo

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

18,6 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

35

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó durante 1,75 horas, y después la alimentación 2 durante 1,75 horas. La alimentación 3 se dosificó durante 3,5 horas. A esto le siguió agitación durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 hora, se dosificaron 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidróperóxido de terc-butilo y 20,80 g de Brüggolit FF6 M. Después del enfriamiento a 55 °C, la

40

mezcla se neutralizó con 20,19 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 154,2 g de agua. Esto proporcionó 2849,1 g de una dispersión polimérica acuosa 47,4% e.p. (pH = 10; T_g = 55 °C, MFT 57 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 142 nm.

5 Dispersión de la invención D2:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

	540,80 g de agua
10	43,33 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

	144,1 g de agua
15	13,0 g de emulsionante 6
	10,8 g de emulsionante 3
	11,6 g de emulsionante 5
	2,60 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)
	19,5 g de ácido metacrílico
20	92,3 g de acrilato de n-butilo
	227,8 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 2

25	432,5 g de agua
	39,0 g de emulsionante 6
	32,5 g de emulsionante 3
	34,8 g de emulsionante 6
	276,9 g de acrilato de n-butilo
30	683,5 g de metacrilato de metilo

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

35	18,6 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio
----	---

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó durante 1,75 horas, y después la alimentación 2 durante 1,75 horas. La alimentación 3 se dosificó durante 3,5 horas. A esto le siguió agitación durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 hora, se dosificaron 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidropéroxido de terc-butilo y 20,80 g de Brüggolit FF6 M. Después del enfriamiento a 55 °C, la

40

mezcla se neutralizó con 20,19 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 154,2 g de agua. Esto proporcionó 2849,1 g de una dispersión polimérica acuosa 47,6% e.p. (pH = 9,9; T_g = 55 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 144 nm.

5 Dispersión de la invención D3:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

- 540,80 g de agua
- 10 43,33 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

- 432,5 g de agua
- 39,0 g de emulsionante 6
- 15 32,5 g de emulsionante 3
- 34,8 g de emulsionante 5
- 276,9 g de acrilato de n-butilo
- 683,5 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

- 20 Alimentación 2
- 144,1 g de agua
- 13,0 g de emulsionante 6
- 10,8 g de emulsionante 3
- 11,6 g de emulsionante 5
- 25 2,60 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)
- 19,5 g de ácido metacrílico
- 92,3 g de acrilato de n-butilo
- 227,8 g de metacrilato de metilo

30 En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

- 18,6 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

35 La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó durante 1,75 horas, y después la alimentación 2 durante 1,75 horas. La alimentación 3 se dosificó durante 3,5 horas. A esto le siguió agitación durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 hora, se dosificaron 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidropéroxido de terc-butilo y 20,80 g de Brüggolit FF6 M. Después del enfriamiento a 55 °C, la
 40 mezcla se neutralizó con 20,19 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 154,2 g de agua. Esto proporcionó 2849,1 g de una dispersión polimérica acuosa 47,5% e.p. (pH = 9,8; T_g = 55 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 143 nm.

ES 2 763 773 T3

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

	540,80 g de agua
5	43,33 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

	288,3 g de agua
10	26,0 g de emulsionante 6
	21,7 g de emulsionante 3
	23,2 g de emulsionante 5
	0,33 g de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano
	1,30 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)
15	19,5 g de ácido metacrílico
	184,6 g de acrilato de n-butilo
	455,3 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

20	Alimentación 2
	288,29 g de agua
	26,0 g de emulsionante 6
	21,7 g de emulsionante 3
	23,2 g de emulsionante 5
25	0,33 g de 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano
	184,6 g de acrilato de n-butilo
	455,3 g de metacrilato de metilo

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

30	Alimentación 3
	18,6 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó durante 1,75 horas, y después la alimentación 2 durante 1,75 horas. La alimentación 3 se dosificó durante 3,5 horas. A esto le siguió agitación durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 hora, se dosificaron 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidropéroxido de terc-butilo y 20,80 g de Brüggolit FF6 M. Después del enfriamiento a 55 °C, la mezcla se neutralizó con 20,19 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 154,2 g de agua. Esto proporcionó 2849,1 g de una dispersión polimérica acuosa 47,0% e.p. (pH = 10; T_g = 55 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 141 nm.

ES 2 763 773 T3

24,0 g de emulsionante 6
20,0 g de emulsionante 3
21,4 g de emulsionante 5
12,0 g de solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
2,40 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)
18,0 g de ácido metacrílico
170,4 g de acrilato de n-butilo
414,6 g de metacrilato de metilo

5

10 En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 2

260,1 g de agua
24,0 g de emulsionante 6
20,0 g de emulsionante 3
21,4 g de emulsionante 5
12,0 g de solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
170,4 g de acrilato de n-butilo
414,6 g de metacrilato de metilo

15

20 En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

34,3 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

25

30

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 1,75 h, seguido por la alimentación 2 dentro de un periodo de 1,75 h. La alimentación 3 se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 3,5 horas. Después de completar las alimentaciones 2 y 3, la agitación continuó a 85 °C durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 h, 10,8 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 19,2 g de Brüggolit FF6 M se dosificaron en el recipiente de polimerización. Después del enfriamiento a 55 °C, la mezcla se neutralizó con 18,6 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 142,3 g de agua. De este modo se obtuvieron 2629,9 g de una dispersión polimérica acuosa 47,5% e.p. (pH = 9,8; MFT 52 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 129 nm.

Dispersión comparativa C4:

35

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

499,2 g de agua
40,0 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

40

Alimentación 1

287,5 g de agua

ES 2 763 773 T3

- 5
- 24,0 g de emulsionante 6
 - 20,0 g de emulsionante 2
 - 2,40 g de amoníaco (solución acuosa al 25%)
 - 18,0 g de ácido metacrílico
 - 170,4 g de acrilato de n-butilo
 - 414,6 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

- 10
- Alimentación 2
- 287,3 g de agua
 - 24,0 g de emulsionante 6
 - 20,0 g de emulsionante 2
 - 170,4 g de acrilato de n-butilo
 - 414,6 g de metacrilato de metilo

15

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

- Alimentación 3
- 34,3 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

- 20
- La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente. La alimentación 1 se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 1,75 h, seguido por la alimentación 2 dentro de un periodo de 1,75 h. La alimentación 3 se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 3,5 horas. Después de completar las alimentaciones 2 y 3 la agitación continuó a 85 °C durante 30 minutos, después de lo que, en el transcurso de 1 h,
- 25
- 10,8 g de una solución acuosa al 10% de hidropéroxido de terc-butilo y 19,2 g de Brüggolit FF6 M se dosificaron en el recipiente de polimerización. Después del enfriamiento a 55 °C, la mezcla se neutralizó con 18,6 g de solución acuosa al 5% de 2-amino-2-metil-1-propanol durante 10 min y después se enfrió a 25 °C. A partir de este momento, se añadieron 142,3 g de agua. De este modo se obtuvieron 2629,9 g de una dispersión polimérica acuosa 47,5% e.p. (pH = 9,9; MFT 54 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 124 nm.

30 Dispersión comparativa C5:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

- 35
- 504,2 g de agua
 - 25,5 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

- 40
- Alimentación 1
- 362,5 g de agua
 - 120,0 g de emulsionante 6

ES 2 763 773 T3

- 5
- 60,0 g de emulsionante 3
 - 32,5 g de emulsionante 5
 - 24,0 g de solución acuosa al 50% de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
 - 18,0 g de ácido metacrílico
 - 340,8 g de acrilato de n-butilo
 - 829,1 g de metacrilato de metilo

En un segundo recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 2

- 10 34,3 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

15 La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente y se dosificaron en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 3,5 h. Después de completar las alimentaciones 1 y 2, la agitación continuó a 85 °C durante 30 minutos. Después, la mezcla de reacción se neutralizó mediante la adición de 10,8 g de una solución acuosa al 25% de amoníaco, seguido por la adición simultánea de 10,8 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 9,6 g de solución acuosa al 10% de ácido hidroximetanosulfónico durante un periodo de 1 hora. Después del enfriamiento a 25 °C, la mezcla se neutralizó con 5,8 g de solución acuosa al 25% de hidróxido de sodio durante 10 min. A partir de este momento, se añadieron 124,8 g de agua. Esto proporcionó 2512,4 g de una dispersión polimérica acuosa 49,9% e.p. (pH = 9,7, MFT = 53 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 172 nm.

20 Dispersión comparativa C6:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

25 Carga inicial:

- 504,2 g de agua
- 25,5 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

- 30 Alimentación 1
- 426,6 g de agua
 - 120,0 g de emulsionante 6
 - 40,0 g de emulsionante 1
 - 18,0 g de ácido metacrílico
 - 340,8 g de acrilato de n-butilo
 - 841,2 g de metacrilato de metilo
- 35

En un segundo recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 2

- 40 34,3 g de solución acuosa al 3,5% de peroxodisulfato de sodio

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 85 °C, temperatura de polimerización: 85 °C, velocidad de agitación:

150 rpm). Las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente y se dosificaron en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 3,5 h. Después de completar las alimentaciones 1 y 2, la agitación continuó a 85 °C durante 30 minutos. Después, la mezcla de reacción se neutralizó mediante la adición de 10,8 g de una solución acuosa al 25% de amoníaco, seguido por la adición simultánea de 10,8 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 9,6 g de solución acuosa al 10% de ácido hidroximetanosulfónico durante un periodo de 1 hora. Después del enfriamiento a 25 °C, la mezcla se neutralizó con 5,8 g de solución acuosa al 25% de hidróxido de sodio durante 10 min. A partir de este momento, se añadieron 124,8 g de agua. Esto proporcionó 2512,4 g de una dispersión polimérica acuosa 49,9% e.p. (pH = 9,7, MFT = 58 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 161 nm.

5

10 Dispersión comparativa C7:

Los siguientes componentes se introdujeron en un recipiente de polimerización equipado con medios de medición y regulación de la temperatura:

Carga inicial:

389,7 g de agua

15

51,07 g de látex de siembra de poliestireno (33% en agua)

En un primer recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 1

323,9 g de agua

20

9,70 g de emulsionante 1

23,15 g de emulsionante 2

9,07 g de solución acuosa 50% en peso de ácido acrílico

462,3 g de acrilato de n-butilo

178,8 g de metilmetacrilato

25

En un segundo recipiente de alimentación, se preparó una emulsión a partir de los siguientes componentes:

Alimentación 2

320,7 g de agua

9,70 g de emulsionante 1

30

23,15 g de emulsionante 2

10,37 g de solución acuosa 50 % en peso de acrilamida

9,07 g de solución acuosa 50 % en peso de ácido acrílico

210,0 g de acrilato de n-butilo

431,0 g de metacrilato de metilo

35

En un tercer recipiente de alimentación se preparó la siguiente alimentación:

Alimentación 3

55,6 g de solución acuosa al 7,0% de peroxodisulfato de sodio

40

La carga inicial se calentó (temperatura externa: 83 °C; temperatura de polimerización: 83 °C, velocidad de agitación: 150 rpm). Las alimentaciones 1 y 3 se iniciaron simultáneamente y se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 1,5 h (alimentación 1) y 3,0 h (alimentación 3) respectivamente. Después de completar la alimentación 1, la alimentación 2 se inició de inmediato y se dosificó en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 1,5

5 h. Después de completar las alimentaciones 1 y 2, la agitación continuó a 85 °C durante 30 minutos. Después, 11,7 g de una solución acuosa al 10% de hidroperóxido de terc-butilo y 9,10 g de solución acuosa al 10% de ácido hidroximetanosulfónico se dosificaron en el recipiente de polimerización dentro de un periodo de 1 h. La mezcla de polimerización se neutralizó con 55,09 g de una solución acuosa al 2% de hidróxido de sodio durante 20 min y se agitó adicionalmente durante 10 min. Después de ajustar la velocidad de agitación a 100 rpm, la dispersión se enfrió a 25 °C y se añadieron 2,60 g de solución acuosa al 5% de peróxido de hidrógeno. A partir de este momento, se añadieron 78,8 g de agua. Esto proporcionó 2674,56 g de una dispersión polimérica 49,9% (pH = 5,3, MFT 12 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 126 nm determinada por HDC.

Dispersión de la invención D7

10 La dispersión polimérica D7 se preparó mediante el protocolo de dispersión comparativa C7 pero se reemplazó el ácido acrílico en las alimentaciones 1 y 2 por la misma cantidad de ácido metacrílico. Esto proporcionó 2674,56 g de una dispersión polimérica 49,8 % e.p. (pH = 6,1, MFT 16 °C). La dispersión se caracteriza por una media del diámetro de partícula de 126 nm determinada por HDC.

Prueba de rendimiento:

15 Para determinar las propiedades de rendimiento de las dispersiones de la invención, se produjeron pinturas con la siguiente fórmula:

92,0 g de agua

0,5 g de modificador de reología (Rheovis PE 1330, BASF SE, Ludwigshafen)

15,0 g de dispersante acuoso al 25% (ácido policarboxílico: Dispex 4320, BASF SE, Ludwigshafen)

20 1,0 g de TMDD al 50% en etilenglicol

3,0 g de antiespumante a base de silicio (Byk 024, Byk Chemie, Wesel)

5 minutos de mezcla

30,7 g de dióxido de titanio (Kronos 2310) (Kronos International Inc., Leverkusen)

25 173,7 g de óxido de hierro rojo (Bayferrox Red 110, Lanxess, Leverkusen)

27,0 g de carbonato de calcio (Omyacarb 850 OG, Omya GmbH, Cologne)

596,6 g de dispersión de aglutinante

8,5 g de agua

20,0 g de agente formador de película sin VOC (Loxanol CA 5308, BASF SE, Ludwigshafen)

30 24,0 g de dispersión acuosa de cera (Michem Lube 368.E, Michelman Inc., Capellen, Luxembourg)

8,0 g de conservante (Acticide MKB3, Thor GmbH, Speyer)

35 Las pinturas o revestimientos claros se pulverizaron sobre láminas de fibrocemento planas, corrugadas y estructuradas, precalentadas (80 °C), con un peso aplicado de aproximadamente 10 g. La lámina de fibrocemento revestida después se secó a 80°C durante 30 minutos.

Evaluación de revestimiento húmedo:

Después del secado, la lámina de fibrocemento revestida se colocó boca arriba en un baño de agua durante 5 días a 60 °C.

40 Inmediatamente después de retirar la lámina de fibrocemento del baño de agua, en estado húmedo, se evaluó el comportamiento del blanqueamiento.

1 sin blanqueamiento

2 unas pocas manchas blancas

3 unas pocas motas blancas

4 numerosas áreas blancas más grandes

5 área blanca

Evaluación de protección de eflorescencia:

5 Una vez seca la lámina revestida, se evaluó visualmente el grado de eflorescencia. Esta evaluación se basó en la siguiente escala de calificaciones:

0 = sin eflorescencia

1 = prácticamente sin eflorescencia

2 = eflorescencia leve

10 3 = eflorescencia moderada

4 = eflorescencia grave

5 = eflorescencia muy grave

15 Con el fin de determinar el cambio de color de las láminas de fibrocemento revestidas expuestas a la intemperie, se realiza una evaluación visual de la diferencia de luminosidad entre el área expuesta a la intemperie y el área no expuesta. Esto se realiza en base a una escala de 0 a 2:

0 = sin diferencia

1 = diferencia ligeramente perceptible

2 = diferencia claramente perceptible

20 La prueba de "impresión visual" describe la calidad del revestimiento en su totalidad sin exposición previa. El factor importante es un aspecto uniforme y ligeramente brillante de la teja de techo revestida, sin defectos.

Prueba de bloqueo

25 Las pinturas se aplicaron a láminas de fibrocemento curadas precalentadas (80 °C), con un peso de aplicación de aproximadamente 10 g. La lámina de fibrocemento revestida después se secó a 80 °C durante 30 minutos. Una vez realizado el secado, se colocaron dos láminas de fibrocemento revestidas con sus caras una contra la otra, y se aplicó un peso de 50 kg, 180 kg o 250 kg al área de 10 * 10 cm a 50 °C durante 24 horas. Después, las láminas se enfriaron a temperatura ambiente y se intentó separar las láminas.

0 = Las muestras se separan sin fuerza

30 1 = Las muestras se pueden separar sin aplicación de fuerza

2 = Las muestras se pueden separar con una ligera aplicación de fuerza.

3 = Las muestras se pueden separar con mayor aplicación de fuerza.

4 = Las muestras se pueden separar con una intensa aplicación de fuerza

5 = Las muestras ya no se pueden separar

35 El rendimiento de todas las dispersiones mencionadas anteriormente se evaluó de acuerdo con los procedimientos de prueba anteriores.

Tabla 1: Prueba de rendimiento sobre las láminas de fibrocemento

Ejemplo	Δ Color ¹⁾	W ²⁾	Efl ³⁾	Aspecto visual	Absorción de agua (24 h/72h) ⁴⁾	BT ⁵⁾
C1	2	3	2	moderado, con motas	n.d.	2,5 ^{5b)}

ES 2 763 773 T3

C2	1-2	2	1-2	bueno - moderado	18,9/30,4	1 ^{5a)}
C3	n.d.	n.d.	0	malo	22,7/21,4	0 ^{5c)}
C4	n.d.	n.d.	0	malo	9,5/16,8	0 ^{5c)}
D1	0	0-1	0	bueno - moderado	11,0/14,4	0 ^{5c)}
D2	0	0	3	bueno - moderado	8,5/6,3	0 ^{5b)}
D3	0	0	3	bueno - moderado	6,8/5,6	0 ^{5b)}
D4	0	0	0	bueno - moderado	11,7/12,0	0 ^{5b)}
D5	0	0	0	bueno - moderado	9,5/13,9	0 ^{5b)}
D6	0	0	0	bueno - moderado	7,9/10,0	0 ^{5b)}
C5	n.d.	n.d.	0	moderado	17,6/28,4	2 ^{5c)}
C6	n.d.	n.d.	0	moderado	7,1/9,8	1 ^{5c)}
C7	n.d.	n.d.	0	n.d.	18,8/19,2	n.d.
D7	n.d.	n.d.	0	n.d.	14,5/13,9	n.d.

1) Diferencia de color, seco entre superficie expuesta y no expuesta

2) Blanqueamiento <

3) Eflorescencia

4) Absorción de agua después de 24 h/después de 72 h

5) Prueba de bloqueo (5a: 50 kg; 5b: 180 kg; 5c: 250 kg)

Pruebas de intemperie

- 5 Para probar la estabilidad a la intemperie de las pinturas en las láminas de fibrocemento, se realiza una prueba de Xenón de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11341 (ciclo A), y la inspección se lleva a cabo después de 500 horas en cada caso. En esta prueba de Xenón, las láminas de fibrocemento revestidas con un tamaño de 5 * 13 cm se iluminan alternadamente durante 102 minutos en seco y 18 minutos durante los que las láminas se humedecen con una neblina fina de agua. La humedad relativa se ajusta a 50% y la temperatura estándar negra es de 65 °C. La potencia de irradiación corresponde a 60 W de luz UV a 300 - 400 nm o 0,51 W/(m² • nm) en una longitud de onda de luz de 340 nm.
- 10 Los criterios de daño evaluados son daños visibles en la pintura, tal como grietas o deslaminación, cambios de color y pérdida de brillo. El brillo de la pintura se mide con un medidor de brillo en un ángulo de 60 ° antes y después de la prueba de intemperie.

ES 2 763 773 T3

Resultados de la prueba de Xenón después de la duración de la prueba de 500 horas y 1000 horas en cada caso:

Ejemplo	Retención de brillo (%) después de 500 h	Retención de brillo (%) después de 1000 h
C1	n.d.	30%
C2	n.d.	50,9%
C3	65,4%	40,2%
C4	63,6%	39,5%
D1	95,8%	82,5%
D2	89,5%	73,7%
D3	88,7%	73,7%
D4	95,85	80,7%
D5	93,3%	76,1 %
D6	86,0%	78,0%
C5	74,7%	41,4%
C6	66,4%	36,3%

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición de revestimiento que contiene como aglutinante una dispersión polimérica acuosa, que se puede obtener por polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M, que comprende:
 - 5 - 80 a 99,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1, seleccionado de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y metaacrilatos de alquilo C₁-C₁₀;
 - 0,1 a 5% en peso, en base al peso total de monómeros M, de un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que es ácido metacrílico; y
 - 10 - opcionalmente 0 a 19,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3, que son diferentes de los monómeros M1 y M2;

en el que los monómeros M polimerizados comprenden menos de 10% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros vinilaromáticos y menos de 0,1% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros etilénicamente ácidos diferentes al ácido metacrílico,

- 15 en el que el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, y

en el que la dispersión polimérica acuosa contiene una combinación de emulsionantes que comprende

 - i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno y
 - 20 ii. al menos un emulsionante aniónico,

en el que la combinación de emulsionantes comprende menos de 10%, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionantes aniónicos que tienen uno o más grupos sulfonato unidos aromáticos; para revestir placas de fibrocemento.

- 2. El uso de la reivindicación 1, en el que el emulsionante aniónico se selecciona de sulfonatos de alquilo C₈-C₂₂, sulfatos de mono-alquilo C₈-C₂₂, y las sales de los semiésteres de ácido sulfúrico con alcanoles C₈-C₂₂ etoxilados, y sus mezclas.
- 3. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el emulsionante no iónico se selecciona de alcanoles C₁₀-C₂₀ etoxilados, y sus mezclas.
- 4. El uso de la reivindicación 3, en el que el alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado comprende al menos un alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50.
- 5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión polimérica se **caracteriza por** al menos uno de las siguientes características x1 a x5 o cualquiera de sus combinaciones:
 - x1 la cantidad total de emulsionantes contenidos en la dispersión polimérica acuosa es de 0,5 a 5% en peso, en base al polímero disperso contenido en la dispersión polimérica;
 - 35 X2 la relación en peso del emulsionante aniónico y el emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa es de 1 : 1,5 a 5 : 1 en particular de 1 : 1 a 3 : 1, especialmente de 1,2 : 1 a 2,5 : 1;
 - X3 el monómero M1 se selecciona de las mezclas de metilmetacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀; mezclas de terc-butilacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀; y mezclas de metacrilato de metilo y terc-butilacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀;
 - 40 X4 el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 30 a 65 °C, o, en el caso de un polímero multietapa, una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 30 a 65 °C;
 - 45 X5 la dispersión polimérica tiene un VOC menor que 1000 ppm.
- 6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dispersión polimérica acuosa, se puede obtener mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente

insaturados M, en la que al menos 95% de los monómeros M se añaden a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización.

- 5 7. El uso de la reivindicación 6, en el que los monómeros M2 se añaden durante la adición de monómeros M1 y en el que el periodo para la adición de monómeros M2 es al menos 30% del periodo para la adición de monómeros M1.
8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de revestimiento contiene al menos un pigmento.
9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de revestimiento es un revestimiento claro.
- 10 10. Un procedimiento para revestir una placa de fibrocemento, que comprende aplicar una composición de revestimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a una superficie de una placa de fibrocemento.
11. Una dispersión polimérica acuosa, que se puede obtener mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M, que comprende:
- 15 - 80 a 99,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1, seleccionado de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y metaacrilatos de alquilo C₁-C₁₀;
- 0,1 a 5% en peso, en base al peso total de monómeros M, de un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que es ácido metacrílico; y
- 20 - opcionalmente 0 a 19,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de uno o más monómeros etilénicamente insaturados M3, que son diferentes los monómeros M1 y M2;
- en la que los monómeros M polimerizados comprenden menos de 10% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros vinilaromáticos y menos de 0,1 % en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros etilénicamente ácidos diferentes al ácido metacrílico,
- 25 en la que el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 25 a 75 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 25 a 70 °C, y
- en la que la dispersión polimérica acuosa contiene una combinación de emulsionantes que comprende
- 30 i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno, que se selecciona de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados y comprende al menos un alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50; y
- ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona de sulfonatos de alquilo C₈-C₂₂, sulfatos de mono-alquilo C₈-C₂₂, y las sales de semi-ésteres del ácido sulfúrico con alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados,
- en la que la combinación de emulsionantes comprende menos de 10%, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionante aniónicos que tienen uno o más grupos sulfonato unidos aromáticos.
- 35 12. La dispersión polimérica acuosa de la reivindicación 11, que tiene al menos una de las características a) a e) o cualquiera de sus combinaciones
- a) la cantidad total de emulsionantes contenida en la dispersión polimérica acuosa es de 0,5 a 5% en peso, en base al polímero disperso contenido en la dispersión polimérica;
- 40 b) la relación en peso de emulsionante aniónico y emulsionante no iónico contenido en la dispersión polimérica acuosa es de 1 : 1,5 a 5 : 1 en particular de 1 : 1 a 3 : 1, especialmente de 1,2 : 1 a 2,5 : 1;
- c) el monómero M1 se selecciona de mezclas de metilmetacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀; mezclas de terc-butilacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀; y mezclas de metacrilato de metilo y terc-butilacrilato con al menos un monómero M1 adicional, que se selecciona de acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, y acrilatos de alquilo C₅-C₁₀ y en el que el monómero M1 en particular se selecciona de mezclas de metilmetacrilato con acrilato de n-butilo;
- 45 d) el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 30 a 60 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 30 a 60 °C;
- 50 e) el polímero disperso de la dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 30 a 60 °C, o, en el caso de un polímero multietapa una temperatura de transición vítrea promedio en peso T_g en el intervalo de 30 a 60 °C;

e) la dispersión polimérica tiene un VOC menor que 1000 ppm.

- 5 **13.** La dispersión polimérica acuosa de la reivindicación 11 o reivindicación 12, que se puede obtener por la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M, en la que al menos 95% de los monómeros M se añaden en la reacción de polimerización en condiciones de polimerización y en la que especialmente el periodo para la adición de monómeros M2 es al menos 30% del periodo para la adición de monómeros M1.
- 10 **14.** Un procedimiento para producir una dispersión polimérica acuosa como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, tal procedimiento comprende la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros M etilénicamente insaturados, que comprenden:
- 80 a 99,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1, seleccionado de acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ y metaacrilatos de alquilo C₁-C₁₀;
 - 0,1 a 5% en peso, en base al peso total de monómeros M, de un monómero monoetilénicamente insaturado M2, que es ácido metacrílico; y
 - opcionalmente 0 a 19,9% en peso, en base al peso total de monómeros M, de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados M3, que son diferentes de los monómeros M1 y M2
- 15 en el que los monómeros M polimerizados comprenden menos de 10% en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros vinilaromáticos y menor que 0,1 % en peso, en base al peso total de monómeros M, de monómeros etilénicamente ácidos diferentes de monómeros M2, y
- 20 en el que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados M se realiza en presencia de una combinación de emulsionantes que comprende
- i. al menos un emulsionante no iónico que tiene un grupo polioxietileno, que se selecciona de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados y comprende al menos un alcohol C₁₀-C₂₀ etoxilado que tiene un grado de etoxilación en el intervalo de 25 a 60, en particular en el intervalo de 30 a 50; y
 - ii. al menos un emulsionante aniónico, que se selecciona de sulfonatos de alquilo C₈-C₂₂, sulfatos de mono-alquilo C₈-C₂₂, las sales de semiésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados,
- 25 en el que la combinación de emulsionantes comprende menos de 10%, en base al peso total de la combinación de emulsionantes de emulsionantes aniónicos que tiene uno o más grupos sulfonato unidos aromáticos.
- 30 **15.** El procedimiento de la reivindicación 14, en el que al menos 95% de los monómeros M se añaden a la reacción de polimerización en condiciones de polimerización.
- 16.** El procedimiento de la reivindicación 15, en el que los monómeros M2 se añaden durante la adición de monómeros M1 y en el que el periodo para la adición de monómeros M2 es al menos 30% del periodo para la adición de monómeros M1.