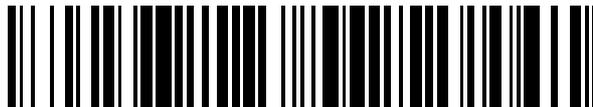


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 824**

51 Int. Cl.:
C09D 133/06 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09179971 .8**
96 Fecha de presentación: **18.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2336254**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **DISPERSIONES DE POLÍMEROS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
Hartig, Jens;
Balk, Roelof y
Dargatz, Manfred

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 375 824 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

Dispersiones de polímeros.

La presente invención se refiere a masas para revestimiento que contienen dispersiones de polímeros obtenidas en varias etapas, método para su producción y su empleo.

- 5 US 3957711 describe polímeros de una etapa con un hidroxialquil(met)acrilato como coloide protector, que es producido in situ y es seguido por la polimerización de otro monómero.

- 10 US 7317056 describe polímeros que son producidos en dos etapas para adhesivos sensibles a la presión, en cuya primera etapa se copolimeriza una elevada fracción de ácido acrílico e hidroxialquilacrilatos, los cuales según el método allí descrito, muestran una elevada viscosidad, lo cual hace necesario una disminución de la fracción de materia seca en la dispersión lista.

E. P. Pedraza, M. D. Soucek, *Polymer* (2005), 46(24), 11174-85 describe látex de polímeros núcleo-concha, cuyo núcleo está constituido de (met)acrilatos e hidroxietilmetacrilato y su concha está constituida de (met)acrilatos y ácido metacrílico. La polimerización provee partículas grandes con un tamaño de partícula promedio mayor a 300 nm y una distribución de tamaño de partícula parcialmente bimodal.

- 15 Es una desventaja que, según la teoría de este escrito, es necesaria una elevada fracción, superior a 4% de emulsificante, referido la suma de los monómeros empleados.

- 20 G. Teng, M. D. Soucek, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 4256-4265 (2002) describen látex de polímeros núcleo-concha, cuyo núcleo y concha están constituidos en cada caso bien sea por (met)acrilatos o por (met)acrilatos e hidroxietilmetacrilato. La polimerización provee partículas grandes con un tamaño de partícula promedio superior a 250 nm.

Aquí es una desventaja también que según la teoría de este escrito, es necesaria una elevada fracción superior a 4% de emulsificante, referido a la suma de los monómeros empleados.

- 25 EP 1602701 A1 describe la polimerización de monómeros en presencia de un coloide protector, que es producido a partir de determinados monómeros hidrófobos e hidrófilos. Es una desventaja que según la teoría de este escrito, para la polimerización se emplea una elevada fracción superior a 40% de monómero hidrófilo, lo cual conduce a polímeros con tan sólo una baja estabilidad al agua.

WO 2006/054611 A1 describe colorantes a partir de una dispersión de resina acrílica, una resina de melamina-formaldehído y un pigmento. La dispersión de resina acrílica descrita obtenida mediante una polimerización por emulsión en dos etapas, exhibe un elevado número ácido de 25 a 200 mg KOH/g.

- 30 WO 2006/118974 A1 describe un método de dos etapas para la producción de látex acuosos con un número ácido de 10 a 100 mg KOH/g en la primera etapa y un número ácido de 0 a 5 mg KOH/g en la segunda etapa así como un bajo número hidroxilo de 0 a 5 mg KOH/g.

- 35 WO 02/08297 A2 describe un método de dos etapas para la producción de masas para revestimiento, cuyos polímeros constituidos en dos etapas contienen en la segunda etapa cantidades mayores de monómeros con grupos funcionales e hidroxilo y grupos funcionales ácido, comparados con los de la primera etapa.

JP 2007-045948 describe masas para revestimiento a partir de dispersiones de poliácrilato y resinas de melamina-formaldehído producidas en dos etapas, con determinados números ácido y número hidroxilo.

- 40 WO 00/05276 describe polímeros producidos en dos etapas, en cuya primera etapa se copolimeriza una elevada fracción de ácido acrílico. Los polímeros según el método allí descrito muestran una elevada viscosidad, lo cual hace necesario una disminución de la fracción de materia seca en la dispersión lista.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición dispersiones de polímero para masas de revestimiento, que en la producción vayan bien con una baja cantidad de emulsificante, muestren una viscosidad reducida y conduzcan a revestimientos con una buena estabilidad al agua.

- 45 El objetivo es solucionado mediante una masa de revestimiento que contiene por lo menos una dispersión de polímero obtenible mediante polimerización por emulsión de por lo menos dos etapas de

En una primera etapa, de reacción de

(A1) por lo menos un alquiléster de ácido metacrílico,

(B1) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

(C1) por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,

- 5 (D1) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,

(E1) de modo opcional por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

- 10 (F1) opcionalmente por lo menos un entrelazador,

(G1) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster (ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,

(H1) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y

- 15 (I1) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,

en presencia de por lo menos un iniciador y en presencia de por lo menos un emulsificante así como opcionalmente en presencia de por lo menos un regulador,

con la condición de que el copolímero obtenido en la primera etapa exhiba

- un número ácido según DIN EN ISO 3682 (potenciométrico) de no más de 10 mg KOH/g de polímero,

- 20 - un número hidroxilo según DIN 53240-2 (potenciométrico en un tiempo de acetilación de 20 minutos) de 2 a 100 mg KOH/g de polímero,

- un tamaño de partícula de 20 a 80, preferiblemente 30 a 60 nm y

- 25 - un peso molecular promedio ponderado de 5.000 a 50.000 g/mol determinado mediante una cromatografía de exclusión de tamaño con tetrahidrofurano que contenía 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente a una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura en la columna,

y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea de 0,5 a 20 % en peso,

seguido por una polimerización por radicales libres en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en la primera etapa, de

(A2) por lo menos un alquiléster de ácido (met)acrílico,

- 30 (B2) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

(C2) opcionalmente por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,

- 35 (D2) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,

(E2) opcionalmente por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F2) opcionalmente por lo menos un entrelazador y

(G2) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster (ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonacrilamida (DAAM) y diacetonmetacrilamida,

(H2) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y

5 (I2) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,

seguido opcionalmente de una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales libres de por lo menos un monómero,

10 donde la cantidad del por lo menos un emulsificante es de 0,1 a 3,5 % en peso, referido a la cantidad total de monómero que puede ser polimerizado por radicales libres dosificado en todas las etapas en la polimerización por radicales libres,

con la condición de que

- la relación en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) a la suma de los monómeros de la etapa siguiente (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,

- el producto obtenido de la última etapa exhiba un tamaño de partícula de 50 a 300 nm,

15 - el número ácido del producto de la última etapa no sea mayor que el número ácido del producto en la primera etapa y

- el número hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor al número hidroxilo del producto de la primera etapa.

Otro objetivo de la presente invención es un método como se define en la reivindicación 10.

20 En la polimerización pueden emplearse de acuerdo con la invención de los siguientes monómeros:

Alquilésteres de ácido (met)acrílico (A1) y (A2)

Este incluye preferiblemente aquellos alquilésteres de ácido (met)acrílico, cuyo radical alquilo lineal o ramificado exhibe 1 a 20 átomos de carbono, particularmente preferido 1 a 10, muy particularmente preferido 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de carbono.

25 Son de mencionar como ejemplos especiales de alquilésteres de ácido (met)acrílico, metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, n-propiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, isobutiléster de ácido (met)acrílico, sec.-butiléster de ácido (met)acrílico, n-pentiléster de ácido (met)acrílico, isopentiléster de ácido (met)acrílico, 2-metil-butiléster de ácido (met)acrílico, amiléster de ácido (met)acrílico, n-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilbutiléster del ácido (met)acrílico, pentiléster de ácido (met)acrílico, n-heptiléster de ácido (met)acrílico, n-octiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilhexiléster de ácido (met)acrílico, 2-propilheptiléster de ácido (met)acrílico, n-deciléster de ácido (met)acrílico, undeciléster de ácido (met)acrílico y n-dodeciléster de ácido (met)acrílico.

Se prefieren metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, n-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 3-propilheptilacrilato.

35 En particular son adecuadas también mezclas de los alquilésteres de ácido (met)acrílico.

Compuestos vinil aromáticos con hasta 20 átomos de C (B1) y (B2)

En ello, son sistemas aromáticos opcionalmente sustituidos con un grupo vinilo, el cual se encuentra en conjugación con el sistema de anillo aromático.

40 Tales compuestos aromáticos de vinilo sustituidos exhiben uno o varios, preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que exhibe 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 6 y particularmente preferido 1 a 4 átomos de carbono, el cual se encuentra en la parte aromática o en el grupo vinilo. Si el sustituyente se encuentra en la parte aromática, entonces el sustituyente puede encontrarse en posición orto o para, particularmente preferido en posición para respecto al grupo vinilo.

Como compuestos vinil aromáticos entran en consideración viniltolueno, vinilnaftaleno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno y α -metilestireno.

Hidroxialquil(met)acrilato (C1) y (C2)

- 5 Los hidroxialquil(met)acrilatos son aquellos ésteres de ácido (met)acrílico, cuyo grupo alquileo incluye de uno a 10, preferiblemente 2 a 8, particularmente preferido 2 a 6, muy particularmente preferido 2 a 4 y en particular 2 o 3 átomos de carbono.

Preferiblemente los hidroxialquil(met)acrilatos son por ejemplo 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico y 4-hidroxibutiléster de ácido (met)acrílico.

- 10 Particularmente se prefieren 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico y 2-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, se prefiere muy particularmente 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico.

- 15 Son también imaginables aquellos hidroxialquil(met)acrilatos, que exhiben más de un grupo hidroxilo, por ejemplo dos a cinco, preferiblemente dos a cuatro, particularmente preferido dos a tres. Son ejemplos de ello glicerolmono(met)acrilato, trimetilolpropano(met)acrilato, pentaeritrolmono(met)acrilato y mono(met)acrilatos de alcoholes de azúcar, como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol e isomaltol.

Compuestos que pueden ser polimerizados por radicales libres (D1) y (D2)

- 20 Los compuestos (D1) y (D2) son elegidos de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, elegidos preferiblemente dentro del grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C y particularmente preferido son nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C.

Nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C

- 25 Son ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, preferiblemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y particularmente preferido acrilonitrilo.

Vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C

Son por ejemplo vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, viniléster de ácido vesrático, vinilbutirato y vinilacetato, preferiblemente vinilacetato.

- 30 Halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C

Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor, bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C

- 35 Como viniléteres son de mencionar por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, iso-propilviniléter, n-butilviniléter, sec-butilviniléter, iso-butilviniléter, tert-butilviniléter y n-octilviniléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados (E1) y (E2)

En ello, son ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que exhiben 3 a 10, preferiblemente 3 a 6, particularmente preferido 3 a 4 átomos de carbono.

- 40 Se prefieren ácido (met)acrílico, ácido crotónico o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, se prefieren particularmente ácido metacrílico y ácido acrílico.

En esta descripción, ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico y ácido acrílico.

Entrelazadores (F1) y (F2)

5 Son entrelazadores aquellos que exhiben por lo menos dos dobles enlaces que pueden polimerizar por radicales libres, preferiblemente 2 a 6, particularmente preferido 2 a 4, muy particularmente preferido 2 a 3 y en particular exactamente 2.

Como ejemplos de di- y poli(met)acrilatos se mencionan 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodioldiacrilato, 1,2- y 1,3-propilenglicol(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,2-etilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, trimetiloletantri(met)acrilato, pentaeritritoltri- y -tetra(met)acrilato.

10 Además se menciona divinilbenceno.

Se prefieren particularmente los entrelazadores elegidos de entre el grupo consistente en divinilbenceno, 1,4-butanodioldiacrilato y alilmetacrilato.

15 Cuando se emplean compuestos (F1) y (F2), entonces estos son usados preferiblemente en la segunda etapa y no en la primera etapa, es decir cuando la cantidad de ((F1) + (F2)) es diferente a 0, entonces preferiblemente las cantidades son (F2) ≠ 0 y (F1) = 0.

Los compuestos (G1) y (G2) son elegidos de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster del ácido (met)acrílico (ureidoetil (met)acrilato), N-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etil]-metacrilato, acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida.

20 Se prefieren 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etil éster del ácido (met) acrílico, (acetoacetoxi) etil metacrilato y diacetonaacrilamida, particularmente preferido 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etil éster del ácido (met)acrílico y (acetoacetoxi)etil metacrilato y muy particularmente se prefiere diacetonaacrilamida.

25 Cuando se emplean compuestos (G1) y (G2), entonces se emplean éstos preferiblemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir cuando la cantidad ((G1) + (G2)) es diferente de 0, entonces preferiblemente las cantidades son (G1) ≠ 0 y (G2) = 0.

(H1) y (H2)

Estos compuestos son por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi. En particular son de mencionar glicidilacrilato y glicidilmetacrilato, preferiblemente glicidilmetacrilato.

(I1) y (I2)

30 Estos compuestos son por lo menos una carboxamida α,β- etilénicamente insaturada, preferiblemente una amida de los ácidos carboxílicos definidos bajo (C1) y (C2).

Se prefieren particularmente (met)acrilamida, crotonamida o amidas de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo itacondiamida, maleidiamida o fumaridiamida, particularmente preferidas metacrilamida y acrilamida, muy particularmente preferida acrilamida.

35 Cuando se emplea en compuestos (I1) y (I2), entonces se emplean estos preferiblemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir a cuando la cantidad ((I1) + (I2)) es diferente de 0, entonces preferiblemente las cantidades son (I1) * 0 y (I2) = 0.

40 Pueden emplearse además en cantidades subordinadas otros monómeros diferentes a los arriba citados, por ejemplo menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de 3 % en peso, particularmente preferido menos de 1 % en peso, muy particularmente preferido 0 % en peso, lo cual sin embargo es menos preferido.

La composición de monómeros de la primera etapa es por regla general como sigue:

(A1) 30 a 99,5, preferiblemente 40 a 99, particularmente preferido 50 a 97 % en peso de por lo menos un alquiléster de ácido (met)acrílico

ES 2 375 824 T3

(B1) 0 a 70, preferiblemente 5 a 60, particularmente preferido 10 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

(C1) 0,5 a 20, preferiblemente 1 a 15, particularmente preferido 3 a 10 % en peso de por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato,

5 (D1) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso de por lo menos un compuesto que puede polimerizar por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, y

10 (E1) 0 a 5, preferiblemente 0 a 3, particularmente preferido 0 a 1, muy particularmente preferido 0 a 0,5 y en particular 0 % en peso de por lo menos ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F1) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

(G1) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

(H 1) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

15 (I1) 0 a 19,5, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

donde la suma, referida a los monómeros empleados en la primera etapa, siempre da 100 % en peso y la cantidad de monómeros (E1) es medida de modo que el polímero obtenido en la primera etapa exhibe un número ácido no mayor a 10 mg KOH/g, preferiblemente no mayor a 8, particularmente preferido no mayor a 5, muy particularmente preferido no mayor a 3, en particular no mayor a 1 mg KOH/g y especialmente de 0 mg KOH/g con la condición de que la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15, particularmente preferido de 0,5 a 10 y muy particularmente preferido de 1 a 10 % en peso.

20

Cuando no se indica de otro modo, el número ácido es determinado en este escrito según DIN EN ISO 3682 (potenciométrico).

25 El número hidroxilo de polímero obtenido de la primera etapa es de 2 a 100 mg KOH/g, preferiblemente de 5 a 80 y particularmente preferido de 10 a 60 mg KOH/g.

Cuando no se indica de otro modo, el número hidroxilo es determinado en este escrito según DIN 53240-2 (potenciométrico en un tiempo de acetilación de 20 minutos).

El tamaño de partícula del polímero obtenido en la primera etapa es de 20 a 80 nm, preferiblemente 30 a 60 nm.

30 En este escrito se entiende como tamaño de partícula el diámetro promedio ponderado de las partículas de polímero en la dispersión (determinado según ISO13321 con un medidor de tamaño de partícula de alto desempeño de la compañía Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm).

El peso molecular promedio ponderado M_w de polímero obtenido en la primera etapa es de 5.000 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 7.000 a 40.000, particularmente preferido de 8.000 a 30.000 y muy particularmente preferido de 10.000 a 25.000.

35 En este escrito, cuando no se indica de otro modo, el peso molecular promedio ponderado M_w , es determinado con una cromatografía de exclusión por tamaño (*size exclusion chromatography*, SEC) con tetrahidrofurano + 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente a una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura en la columna. Se diluye la muestra en el eluyente a una concentración de 2 mg/ml, se filtra una solución de muestra sobre un filtro de 0,2 μ m (Sartorius Minisart® SRP 25) para eliminar una fracción de gel y se inyectan 100 μ l de ella.

40 Como columnas se emplearon tres columnas con un diámetro interior de 7,5 mm combinadas como sigue: precolumna de 5 cm (Plgel 10 μ , precolumna de guarda) seguido de dos columnas de separación de 30 cm (en cada caso Plgel 10 μ mixtas B). La detección ocurrió por medio de un refractómetro diferencial Agilent® 1100, fotómetro UV Agilent® 1100 VWD, PSS SLD7000-BI-MwA (UV/254 nm/Agilent). La calibración ocurrió con un estándar de poliestireno de distribución estrecha de la compañía Polymer Laboratories con pesos moleculares de $M = 580$ a $M = 7.500.000$, así como hexilbenceno ($M = 162$). Los valores que estaban fuera del rango de elución fueron extrapolados.

45

ES 2 375 824 T3

Mediante la determinación de peso molecular conectada aguas arriba de la filtración, se elimina una eventual fracción de gel de los polímeros, de manera que los valores indicados se refieren a la fracción del sol.

La fracción insoluble del polímero puede ser determinada mediante extracción por cuatro horas con tetrahidrofurano en un equipo Soxhlet y, después del secado del residuo hasta peso constante, pesado del residuo remanente.

- 5 Después de la primera etapa, los monómeros empleados reaccionan hasta por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 95% y particularmente preferido hasta por lo menos 98%.

La alimentación de monómeros en la segunda etapa y opcionalmente en otras etapas subsiguientes es por regla general como sigue:

- 10 (A2) 1 a 100, preferiblemente 2 a 95, particularmente preferido 5 a 90 % en peso, muy particularmente preferido 10 a 80 % en peso de por lo menos de un alquiléster de ácido (met)acrílico,

(B2) 0 a 70, preferiblemente 0 a 60, particularmente preferido 0 a 50 % en peso de por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

(C2) 0 a 20, preferiblemente 0 a 15, particularmente preferido 0 a 10 % en peso de por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato,

- 15 (D2) 0 a 40, preferiblemente 0 a 30, particularmente preferido 0 a 25 y muy particularmente preferido 0 a 20 % en peso de por lo menos un compuesto que puede polimerizar por radicales libres que es elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C,

- 20 (E2) 0 a 5, preferiblemente 0 a 3, particularmente preferido 0 a 1, muy particularmente preferido 0 a 0,5 y en particular 0 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F2) 0 a 3,5 % en peso, preferiblemente 0 a 2,5, particularmente preferido 0 a 1,5 y muy particularmente preferido 0 a 1 % en peso por lo menos de un entrelazador y

- 25 (G2) 0 a 10, preferiblemente 1 a 10, particularmente preferido 2 a 10, muy particularmente preferido 5 a 10 % en peso,

(H2) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

(I2) 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, particularmente preferido 0 a 5 y muy particularmente preferido 0 % en peso

donde la suma referida a los monómeros dosificados en la segunda y otras etapas, es siempre de 100 % en peso.

- 30 La relación en peso de la suma de monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) a la suma de monómeros de la segunda y otras etapas (A2) a (I2) es de 5:95 a 70:30, preferiblemente de 10:90 a 70:30, de modo particular preferiblemente de 20:80 a 65:35, muy particularmente preferido de 30:70 a 60:40 y en particular de 40:60 a 60:40.

De modo opcional, esta segunda etapa puede ser seguida por una o varias etapas de una polimerización por radicales libres con uno o varios de los monómeros (A2) a (I2).

- 35 El producto obtenido de la última etapa exhibe por regla general un tamaño de partícula de de 50 a 300 nm, preferiblemente de 60 a 250, particularmente preferido de 70 a 200 nm.

El producto obtenido de la última etapa exhibe por regla general un peso molecular promedio ponderado M_w referido a la fracción de sol de 50.000 a 300.000 g/mol.

Por regla general las partículas del producto obtenido en la última etapa son tanto más pequeñas cuanto más emulsificante y cuanto más producto de la primera etapa estén presentes.

- 40 Las dispersiones de polímeros son producidas de manera de por sí conocida según los métodos conocidos generales de polimerización por emulsión, a partir de los monómeros empleando los agentes auxiliares emulsificantes y dispersantes e iniciadores de polimerización.

Como agentes dispersantes para la ejecución de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres entran en consideración los emulsificantes comúnmente empleados, en cantidades de 0,1 a 3,5 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 2, muy particularmente preferido de 0,1 a 1,5 y en particular 0,1 a 1 % en peso, referido a la cantidad total de todos los monómeros que pueden polimerizar por radicales libres dosificados en todas las etapas en la polimerización por radicales libres.

5

En el sentido del presente escrito se definen como emulsificantes aquellos compuestos que están en capacidad de, mediante una disminución de la tensión de superficie límite entre una fase orgánica y una fase acuosa, estabilizar una dispersión de estas fases.

10

Otros emulsificantes comunes son por ejemplo sales de metales alcalinos o de amonio de alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilfosfonatos, alquilfosfatos y alquilcarboxilatos C₈ a C₂₀, como por ejemplo sulfatos de alcoholes grasos superiores como n-laurilsulfato de Na, o de C₈ a C₂₀ alquilbencenosulfonatos, -sulfatos, -fosfonatos, -fosfatos y -carboxilatos, alquilfenoles C₈ a C₁₂ alcoxilados, preferiblemente etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 30 así como alcoholes grasos C₈ a C₂₅ alcoxilados, preferiblemente etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 50. Éstos alcoholes alcoxilados pueden también estar presentes en forma esterificada como sulfato, sulfonato, fosfato, polifosfato o fosfonato con iones amonio o metálicos como iones contrarios.

15

En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209 se listan otros emulsificantes adecuados.

De modo ventajoso, los emulsificantes empleados de acuerdo con la invención son emulsificantes iónicos, en particular aniónicos o combinaciones de ellos.

20

En una forma preferida de operar, se emplean como emulsificantes aquellos que son incorporados en el polímero durante la polimerización por radicales libres. En ello, por regla general son compuestos que portan por lo menos un grupo que puede polimerizar por radicales libres, elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en alilo, acrilato, metacrilato y viniléter, y por lo menos un grupo con efecto emulsificante, elegido preferiblemente de entre los grupos indicados arriba.

25

Por ejemplo, son emulsificantes que pueden incorporados de las marcas Bisomer® MPEG 350 MA de la compañía Laporte, Hitenol® BC-20 (APEO), Hitenol® BC-2020, Hitenol® KH-10 o Noigen® RN-50 (APEO) de la compañía Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Maxemul® 6106, Maxemul® 6112, Maxemul® 5010, Maxemul® 5011 de la compañía Croda, Sipomer® PAM 100, Sipomer® PAM 200, Sipomer® PAM 300, Sipomer® PAM 4000, Sipomer® PAM 5000 de la compañía Rhodia, Adeka® Reasoap® PP-70, Adeka® Reasoap® NE-10, Adeka® Reasoap® NE-20, Adeka® Reasoap® NE-30, Adeka® Reasoap® NE-40, Adeka® Reasoap® SE-10N, Adeka® Reasoap® SE-1025A, Adeka® Reasoap® SR-10, Adeka® Reasoap® SR-1025, Adeka® Reasoap® SR-20, Adeka® Reasoap® ER-10, Adeka® Reasoap® ER-20, Adeka® Reasoap® ER-30, Adeka® Reasoap® ER-40 de la compañía Adeka, Pluriol® A 010 R, Pluriol® A 12 R, Pluriol® A 23 R, Pluriol® A 46 R, Pluriol® A 750 R, Pluriol® A 950 R, Pluriol® A 590 I, Pluriol® A 1190 I, Pluriol® A 590 V, Pluriol® A 1190 V, Pluriol® A 5890 V, Pluriol® A 308 R y DAA ES 8761 de la compañía BASF, Latemul® S 180 A y Latemul® S 180 de la compañía Kao, Eleminol® JS-2 de la compañía Sanyou Kasei, Aquaron® HS-1025 de la compañía Daiichi Kogyo Seiyaku sowie C12-AMPS de la compañía Lubrizol.

30

35

40

Como iniciadores de polimerización entran en consideración todos los que están en capacidad de desencadenar en medios acuosos una polimerización en emulsión por radicales libres. En general, ellos son empleados en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 4 % en peso, referido a los monómeros. Son compuestos comunes los peróxidos inorgánicos, por ejemplo peroxodisulfato de sodio y de amonio y peróxido de hidrógeno, de óxidos orgánicos como dibenzoilperóxido o tert.-butilhidroperóxido así como azocompuestos como azoisobutirodinitrilo. Estos iniciadores son adecuados para las temperaturas de reacción comunes de 50 a 100°C en las polimerizaciones por radicales libres en emulsión. Si se desean temperaturas de reacción más bajas, de 40 a 60°C, son de preferir sistemas rédox como combinaciones de percompuestos y un co-iniciador reductor de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, ácido ascórbico o sales de hierro o II.

45

La producción de dispersiones acuosas de polimerizado según el método de polimerización en emulsión por radicales libres, es de por sí conocida (ver Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, l.c., Páginas 133 y siguientes).

50

Se ha experimentado particularmente un método de alimentación en el cual se parte de un patrón consistente en una fracción de monómeros, en general de hasta 20 % en peso, agua, emulsificante e iniciador. El resto de los monómeros y dado el caso regulador así como adicionalmente una solución acuosa de otro iniciador de polimerización, son añadidos de acuerdo con la polimerización.

En ello, los monómeros pueden ser distribuidos en varias porciones de alimentación y ser suministrados con velocidades variables de dosificación y/o contenido variable de uno o varios monómeros.

En una forma posible de operar, pueden producirse diferentes grados de entrelazado del ámbito interior y exterior, en lo cual en la mezcla de reacción la concentración de monómeros y entrelazador se mantiene esencialmente constante, aunque varía la cantidad de regulador (*Chain Transfer Agent*, agente de transición de cadena).

5 Mediante la presencia de regulador en una polimerización se reduce, mediante ruptura de la cadena e inicio de una nueva mediante el nuevo radical así formado en el regulador, el peso molecular del polímero formado y en presencia de entrelazador se reduce también el número de posiciones de entrelazado (densidad de entrelazado). Si en el curso de una polimerización aumenta la concentración de regulador, entonces en el curso de la polimerización disminuye adicionalmente la densidad de entrelazado.

10 Tales reguladores de pesos moleculares son conocidos, por ejemplo pueden ser mercaptocompuestos como preferiblemente dodecilmercaptano terciario, n-dodecilmercaptano, ácido iso-octilmercaptopropiónico, ácido mercaptopropiónico, α -metilestireno dimérico, tioglicolato de 2-etilhexilo (EHTG), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o terpinoles. Los regulador del peso molecular son conocidos y descritos por ejemplo en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, p. 297 y siguientes, 1961, Stuttgart.

15 En una forma preferida de operar de la presente invención puede llevarse a cabo la polimerización como se describe en EP 853 636 o en US 3804881. A la manifestación de estos dos documentos se nos referimos expresamente aquí mediante tomas de referencia.

Las dispersiones acuosas de polimerización así obtenidas tienen preferiblemente un contenido de materia seca de 35 a 65, de modo particular preferiblemente de 38 a 55 % en peso.

20 Las dispersiones de polímeros se distinguen por una elevada estabilidad, difícilmente se forman coágulos. Para un mismo número de hidroxilo, el mismo contenido de materia seca y el mismo peso molecular las dispersiones de polímeros acordes con la invención exhiben una baja viscosidad frente a dispersiones comparables de polímeros, que no fueron obtenidas de acuerdo con la invención.

La temperatura de transición al vidrio T_g , es determinada en este escrito preferiblemente según ISO 11357-2-3-7 mediante calorimetría del barrido diferencial (DSC), preferiblemente con una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

25 En una forma preferida de operar, el copolímero obtenido a partir de la primera etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio de 40 a 150 °C, preferiblemente 50 a 120 °C, particularmente preferido 50 a 100 °C y el producto obtenido de la última (segunda) etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio por lo menos 40 °C más baja. Tales dispersiones de polímeros pueden ser empleadas ventajosamente en masas para revestimiento para la cobertura de sustratos.

30 La temperatura mínima de formación de película (MFT) de tales dispersiones de polímero empleadas para masas de revestimiento está ventajosamente en no más de 5 °C. En ello, sin embargo las películas formadas no son adherentes.

35 La determinación de la temperatura mínima de formación de película ocurre de manera que se aplica la dispersión sobre una placa, la cual esta calentada en un extremo y enfriada en el otro (DIN ISO 2115: 2001-04). Mediante juzgamiento visual y sensores de temperatura a intervalos cercanos al lado de la placa se determina la mínima temperatura de formación de película.

40 En otra forma preferida de operar, el copolímero obtenido en la primera etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio no mayor a 0 °C, preferiblemente de 0 a -40°C y particularmente preferido de -5 a -25 °C y el producto obtenido en la última (segunda) etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio no mayor a 0 °C, preferiblemente de 0 a -40°C y particularmente preferido de -5 a -25 °C. Tales dispersiones de polímeros pueden ser empleados ventajosamente como adhesivos para unir sustratos. En esta aplicación, la temperatura mínima de formación de película es naturalmente solo de un papel secundario.

45 Las dispersiones de polímeros pueden ser empleadas como agentes ligantes para masas de revestimiento de un componente o de dos componentes para plásticos, madera, papel y metal, por ejemplo para lacas, recubrimientos protectores, marcado de calles, recubrimientos decorativos, colores para pintura, revestimientos.

Para los diferentes empleos pueden añadirse sustancias auxiliares adecuadas, por ejemplo agentes de desarrollo, espesantes, antiespumantes, materiales de relleno, pigmentos y agentes auxiliares de dispersión para pigmentos.

50 Los revestimientos pueden ser obtenidos mediante aplicación de masas de revestimiento sobre sustratos adecuados, como madera, hormigón, metal, vidrio, plástico, cerámica, revoques, piedra, asfalto, textiles, bases pintadas, mordentadas o desagregadas.

En las masas para revestimiento de los componentes es necesario como otro componente un entrelazador, el cual puede ser por ejemplo un poliisocianato conocido por los expertos para este propósito.

5 La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de manera conocida, por ejemplo mediante rociado, emplastado, racleado, cepillado, extendido, laminado o regado. El espesor del revestimiento está en regla general en un rango de 3 a 1000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m². A continuación se eliminan los componentes volátiles de las dispersiones. En caso de desearse, este proceso puede ser repetido una o varias veces.

10 Para la eliminación del agua contenida en la dispersión se seca después de la aplicación sobre el sustrato, por ejemplo en un horno de túnel o mediante soplado con aire. Este secado puede ocurrir mediante radiación NIR, donde se define como radiación NIR la radiación electromagnética en un rango de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferiblemente de 900 a 1500 nm. Este secado puede ocurrir desde temperatura ambiente hasta a 100 °C por un periodo de tiempo de pocos minutos hasta varios días.

En una forma particular de operar, la dispersión de polímeros acorde con la invención es adecuada en particular como agente ligante para lacas y como agente ligante para pinturas.

15 En el empleo como la capa protectora contra la corrosión, aparte de la dispersión de polímeros, pueden estar presentes además agentes protectores contra la corrosión como inhibidores de corrosión o pigmentos activos protectores contra la corrosión, por ejemplo fosfatos de zinc.

20 Para la protección contra la corrosión con las dispersiones de polímeros se tratan como sustratos las superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. Las superficies pueden estar no recubiertas, estar revestidas con zinc, aluminio o sus aleaciones, zincadas al fuego, electrozincadas, sherardizadas o recubiertas previamente con una capa base.

25 Las pinturas, también denominadas colorantes en dispersión, son uno de los grupos más grandes de productos de la industria de lacas y colorantes (ver Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4^a ed., Volumen 15, Verlag Chemie, Weinheim 1978, p. 665). Los colorantes en dispersión contienen por regla general como agente ligante un polímero formador de película y como ingrediente que da color por lo menos un pigmento inorgánico, además materiales inorgánicos de relleno y sustancias auxiliares, como antiespumante, espesante, agente humectante y dado el caso agente auxiliar formador de película.

Otra propiedad importante de las dispersiones de polímeros es la buena estabilidad del bloque de la pintura, por la cual se entiende una baja adherencia de la película de pintura con sí misma bajo carga de presión y elevada temperatura (buena estabilidad del bloque).

30 Las pinturas acordes con la invención (colorantes en dispersión) contienen pigmentos y materiales de relleno preferiblemente en cantidades tales que la concentración pigmento-volumen (PVK) es de 15 % a 85 % y particularmente preferido 25 % a 55 %.

35 Son pigmentos típicos por ejemplo dióxido de titanio, usados preferiblemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litoopon (sulfuro de zinc + sulfato de bario). Sin embargo, los colorantes en dispersión pueden contener también pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, pigmentos luminiscentes, amarillo zinc, verde zinc, ultramarina, negro manganeso, negro antimonio, violeta manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Aparte de los pigmentos inorgánicos, los colorantes en dispersión acordes con la invención pueden contener también pigmentos colorantes inorgánicos, como por ejemplo sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de compuestos metálicos.

40

45 Los materiales de relleno adecuados incluyen aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, y dióxido de silicio. Los materiales de relleno pueden ser empleados como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica se han probado en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

50 Para la elevación del poder de cubrimiento y para el ahorro de pigmentos blancos, frecuentemente se emplean materiales de relleno finamente divididos, por ejemplo carbonato de calcio finamente dividido o mezclas de diferentes carbonatos de calcio con diferentes tamaños de partícula. Para el ajuste del poder de cubrimiento del matiz de color y la profundidad de color se emplean preferiblemente mezclas de pigmentos colorantes y materiales de relleno.

Además, a partir de las dispersiones acuosas de polimerizado acordes con la invención están disponibles de manera sencilla (por ejemplo secado por atomización o congelación) los correspondientes polimerizados en polvo. Estos polimerizados en polvo acordes con la invención disponibles se emplean asimismo como componentes en la producción de adhesivos, pegamentos para juntas, revoques de plástico, masas para estucado el papel, telas no tejidas, agentes para pinturas, y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de ligantes minerales.

En virtud de los siguientes ejemplos no limitantes, la invención debería ser ilustrada.

En general se determinó el contenido de materia seca mediante el secado de una cantidad definida de dispersión acuosa de polímeros (aproximadamente 1 g) en una cápsula de aluminio con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm a 140 °C, en un armario de secado hasta peso constante. Se ejecutaron dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor promedio de los respectivos dos resultados de medición.

La viscosidad de las dispersiones obtenidas fue determinada en forma dinámica a 23 °C y un gradiente de velocidad de 100 s⁻¹ según DIN EN ISO 3219.

15 Producción de dispersiones acuosas de polimerizado

Ejemplo 1 (B1):

En un recipiente de polimerización dotado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura se colocaron a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

290,9 g de agua desionizada y

20 12,0 g una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

y se calentó bajo agitación a 80 °C. Cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos.

A continuación, y manteniendo la temperatura se dosificó continuamente la adición 1 dentro de 40 minutos al mismo flujo de masa. Después del final de la adición 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 10 minutos a 80 °C. A continuación de ello se adicionaron a la mezcla de polimerización 3,1 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoniaco.

A continuación de ello se dosificó de manera continua al mismo flujo de masa en un período de 90 minutos la adición 2.

30 Después de terminar la adición 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de ello se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 100 minutos a 80 °C.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se le añadieron 62,9 g de agua desionizada y se filtró sobre un filtro de 125 µm.

Adición 1 (mezcla homogénea de):

76,2 g agua desionizada

35 3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

2,16 g etilhexiltioglicolato

13,5 g hidroxietilmetacrilato

13,5 g butilacrilato

13,5 g estireno

40 94,5 g metilmetacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

	124,4 g	agua desionizada
	6,0 g	una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	157,5 g	n-butilacrilato
5	157,5 g	metilmetacrilato

La dispersión acuosa de polimerizado exhibía un contenido de materia seca de 42,5 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 78 nm.

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un número hidroxilo de 6 mg KOH/g y un número ácido de 0,3 mg KOH/g.

10 Ejemplo de comparación 1 (V1):

La producción del ejemplo de comparación 1 ocurrió de modo análogo a la producción del ejemplo 1 con la diferencia de que en la adición 1 se añadieron 13,5 g de ácido acrílico en lugar del hidroxietilmetacrilato y que en lugar de 3,1 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco se añadieron 5,0 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco.

15 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 42,6 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 74 nm.

20 Si se determina la absorción de agua (inmersión de la película en agua por 24 h y determinación del cambio del peso) de la película libre, que se obtiene mediante vertido de las dispersiones en una forma de caucho y secado a temperatura ambiente hasta peso constante, entonces se muestra que la absorción de agua para el ejemplo 1 está claramente por debajo de la del ejemplo de comparación (para V1 mayor a 30% referido al peso de la película seca, para B1 menor a 10 % referido al peso de la película seca).

Ejemplo 2 (B2):

En un recipiente de polimerización dotado con dispositivos de dosificación y regulación de la temperatura se colocaron a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno

25	289,6 g	de agua desionizada y
	12,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	1,1 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco

y se calentaron bajo agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos.

30 A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó continuamente la adición 1 en un período de 40 minutos al mismo flujo de masa. Después de terminar la adición 1 se dejó continuar la reacción de la mezcla de polimerización por otros 10 minutos a 80 °C. Después de eso se dosificaron continuamente a la mezcla de polimerización 13,5 g de una solución acuosa al 2 % en peso de amoníaco en un período de 10 minutos al mismo flujo de masa.

A continuación de ello, se dosificó la adición 2 en un periodo de 90 minutos al mismo flujo de masa.

35 Después de terminada la adición 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de eso se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 100 minutos a 80 °C.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se le añadieron 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró sobre un filtro de 125 µm.

Adición 1 (mezcla homogénea de):

40	33,0 g	de agua desionizada
----	--------	---------------------

ES 2 375 824 T3

	3,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	2,16 g	de etilhexiltioglicolato
	54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	de butanodiolmonoacrilato
5	13,5 g	de n-butilacrilato
	13,5 g	de estireno
	86,4 g	de metilmetacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

	116,5 g	de agua desionizada
10	6,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	217,8 g	de n-butilacrilato
	86,4 g	de metilmetacrilato

15 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía con contenido de materia seca de 42,5 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado fue de 91 nm. La viscosidad fue determinada en 39 mPas.

Ejemplo de comparación 2 (V2)

En un recipiente de polimerización dotado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron

20	289,6 g	de agua desionizada y
	12,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso laurilsulfato de sodio
	1,1 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

25 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos. A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó continuamente la adición 1 en un periodo de 150 minutos al mismo flujo de masa. Después se dosificaron continuamente al mismo flujo de masa a la mezcla de polimerización 13,5 g de una solución acuosa al 2 % en peso de amoniaco en un período de 10 minutos.

A continuación de ello se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después de eso se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 90 minutos a 80 °C.

30 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se le añadieron 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró sobre un filtro de 125 µm.

Adición 1 (mezcla homogénea de):

	149,5 g	de agua desionizada
	9,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
35	2,16 g	de etilhexiltioglicolato

ES 2 375 824 T3

	108,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	de butandiolmonoacrilato
	231,3 g	de n-butilacrilato
	13,5 g	de estireno
5	172,8 g	de metilmetacrilato

La dispersión acuosa de polimerizado exhibía un contenido de materia seca de 42,6 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado fue de 77 nm. Se determinó que la viscosidad era de 75 mPas.

10 Con esta dispersión de polimerizado se obtuvieron, contrario a la producida según el ejemplo 2, solamente películas turbias.

Ejemplo 3 (B3):

En un recipiente de polimerización dotado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron

	290,9 g	de agua desionizada y
15	14,4 g	de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)

y bajo agitación se calentó a 80 °. Cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron a 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos.

20 A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó continuamente la adición 1 dentro de un periodo de 40 minutos a la misma cantidad de flujo. Después de terminada la adición 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 10 minutos a 80 °C. Después de ello se añadieron continuamente a la mezcla de polimerización 1,9 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco, en un periodo de 10 minutos a la misma cantidad de flujo.

25 A continuación de ello se dosificó la adición 2 en un período de 90 minutos a la misma cantidad de flujo. 40 minutos después del inicio de la adición 2 se dosificaron a la mezcla de polimerización continuamente y en paralelo al curso de dicha adición 0,9 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco en un período de 10 minutos, a la misma cantidad de flujo.

30 Después de terminar la adición 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de ello se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 90 minutos a 80 °C. Después de ello se dosificaron continuamente a la mezcla de polimerización 1,7 g de una solución acuosa al 5 % en peso de amoníaco en un período de 10 minutos a la misma cantidad de flujo.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerización obtenida, se le añadieron 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró sobre un papel de filtro de 125 µm.

Adición 1 (mezcla homogénea de):

35	33,1 g	agua desionizada
	3,6 g	Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)
	2,16 g	de etilhexiltioglicolato
	54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	de hidroxietilmetacrilato
40	13,5 g	de estireno

99,9 g de metilmetacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

162,8 g de agua desionizada

7,2 g de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)

5 217,8 g de n-butilacrilato

97,2 g de metilmetacrilato

La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 42,6 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado fue de 97 nm. Se determinó una viscosidad de 42 mPas.

10 Ejemplo 4 (B4):

En un recipiente de polimerización dotado con dispositivos de dosificación y regulación de temperatura 20 a 25 °C (temperatura ambiente) bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron

493,5 g de agua desionizada y

9,0 g de BASF Lipamin® OK

15 y se calentó bajo agitación a 70 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 154,3 g de una solución acuosa al 7 % en peso de azoiniciador V 50 (compañía Wako Chemicals GmbH) y se agitó durante cinco minutos. A continuación y manteniendo la temperatura se agregó continuamente la adición 1 dentro de un período de 40 minutos a la misma corriente de flujo. Después de terminar la adición 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 24,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 20 minutos a 70 °C.

A continuación de ello, se dosificó continuamente en un período de 90 minutos a la misma corriente de flujo la adición 2.

Después de terminar la adición 2 se añadieron 24 g de agua a la mezcla de polimerización. Después de ello se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización por otros 100 minutos a 70 °C.

25 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se le añadieron 115,5 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró sobre un papel de filtro de 125 µm.

Adición 1 (mezcla homogénea de):

66,0 g de agua desionizada

30 2,25 g de BASF Lipamin® OK

4,32 g de etilhexiltioglicolato

108,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida

21,6 g de butandiolmonoacrilato

27,0 g de estireno

35 172,8 g de metilmetacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

285,9 g de agua desionizada

4,5 g	de BASF Lipamin® OK
108,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
435,6 g	de n-butilacrilato
172,8 g	de metilmetacrilato

- 5 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 41,6 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de dispersión de polimerizado era de 140 nm. Se determinó una viscosidad de 10 mPas.

Ejemplo 5 (B5):

- 10 La producción del ejemplo 5 ocurrió de manera análoga a la producción del ejemplo 1 con la diferencia de que en la adición 1 en lugar de 13,5 g de n-butilacrilato se emplearon 85,5 g de n-butilacrilato y en lugar de 86,4 g de metilmetacrilato se emplearon 14,4 g de metilmetacrilato, que en lugar de 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 45,0 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y que en la adición 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

159,7 g de agua desionizada

- 15 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

315,0 g de etilhexilacrilato.

- 20 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 40,2 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado fue de 93 nm. La viscosidad de la dispersión de polimerizado obtenida estuvo en 73 mPas. Mediante, por ejemplo, racleado de la dispersión sobre una placa de vidrio (por medio de un marco de aplicación con rascador, espesor de película en húmedo 200 µm) y secado a temperatura ambiente por 24 h pudo obtenerse una película adherente.

Ejemplo 6 (B6):

- 25 La producción del ejemplo 6 ocurrió de modo análogo a la producción del ejemplo 3 con la diferencia de que en lugar de 14,4 g de Adeka® Reasoap® SR-1025 se colocaron 12,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio, de que en lugar de 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 48,1 g de una solución acuosa al 26,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico, y de que la adición 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

77,0 g de agua desionizada

6,9 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 30 126,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida

9,0 g de metacrilamida

25,2 g de hidroxietilmetacrilato

22,5 g de estireno

233,1 g de metilmetacrilato

- 35 y la adición 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

64,6 g de agua desionizada

2,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

135,0 g de n-butilacrilato

Además, como otra diferencia, la adición 1 fue dosificada uniformemente en 90 min en lugar de en 40 min, La adición 2 fue dosificada uniformemente en 40 min en lugar de en 90 min. La adición de los en cada caso 12,0g de agua desionizada ocurrió a continuación de realizar las adiciones 1 y 2, la adición de la solución acuosa de amoníaco ocurrió en el mismo intervalo del comienzo de la reacción que en el ejemplo 3.

- 5 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 42,4 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 99 nm. La viscosidad de la dispersión de polimerizado obtenida estuvo en 39 mPas.

Ejemplo 7 (B7):

- 10 La producción del ejemplo 7 ocurrió de manera análoga a la producción del ejemplo 6 con la diferencia de que en lugar de 12,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso laurilsulfato de sodio se añadieron 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio, en la adición 2 en lugar de 64,6 g se añadieron 71,6 g de agua desionizada y en lugar de 2,7 g se añadieron 1,35 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y la adición 1 se componía de una mezcla homogénea de:

77,0 g de agua desionizada

- 15 3,45 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

126,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida

45,0 g de hidroxietilmetacrilato

11,7 g de estireno

233,1 g de metilmetacrilato.

- 20 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 42,7 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 102 nm. La viscosidad de la dispersión obtenida de polimerizado estuvo en 23 mPas.

Ejemplo 8 (B8):

- 25 La producción del ejemplo 8 ocurrió de manera análoga a la producción del ejemplo 3 con la diferencia de que la adición 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

33,0 g de agua desionizada

3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

2,16 g de etilhexiltioglicolato

54,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida

- 30 21,6 g de hidroxietilmetacrilato

18,0 g de glicidilmetacrilato

13,5 g de estireno

71,1 g de metilmetacrilato

- 35 Una toma de muestra probó que el producto de la primera etapa exhibía un peso molecular promedio ponderado M_w de 13.900 g/mol y un diámetro promedio de partícula ponderado de 60 nm.

y la adición 2 se componía de una mezcla homogénea de:

159,7g de agua desionizada

- 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
 315,0 g de n-butilacrilato

5 La dispersión acuosa obtenida de polimerizado exhibía un contenido de materia seca de 43,1 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 143 nm. La viscosidad de la dispersión obtenida de polimerizado era de 21 mPas. La dispersión obtenida de polimerizado exhibía un peso molecular promedio ponderado, referido a la fracción de sol, de aproximadamente 204000 g/mol.

Ejemplo 9 (B9):

La producción del ejemplo 9 ocurrió de manera análoga la producción del ejemplo 8 con la diferencia de que en la adición 1 en lugar de 21,6 g de hidroxietilmetacrilato se emplearon 21,6 g de hidroxietilacrilato.

10 La dispersión acuosa de polimerizado obtenida exhibía un contenido de materia seca de 42,9 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 153 nm. La viscosidad de la dispersión obtenida de polimerizado estuvo en 22 mPas.

Ejemplo 10 (B 10):

15 La producción del ejemplo 10 ocurrió de manera análoga a la producción del ejemplo 8 con la diferencia de que la adición 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

- 5,5 g de agua desionizada
 0,51 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
 0,36 g de etilhexiltioglicolato
 9,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
 20 1,8 g de hidroxietilmetacrilato
 1,5 g de glicidilmetacrilato
 2,25 g de estireno
 15,2 g de metilmetacrilato

y la adición 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

- 25 214,8 g de agua desionizada
 8,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
 427,5 g de n-butilacrilato

30 además, como otra diferencia, la adición 1 fue hecha de manera uniforme en 5 min en lugar de en 40 min, la adición 2 fue hecha en 125 min en lugar de en 90 min. Las adiciones de en cada caso 12,0g agua desionizada ocurrieron a continuación de haber añadido las adiciones 1 y 2, las adiciones de solución acuosa de amoníaco ocurrieron en un intervalo igual del comienzo de la reacción que en el ejemplo 3, además en lugar de 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 36,4 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de dihidrazida de ácido adípico.

35 La dispersión acuosa de polimerizado obtenido exhibía un contenido de materia seca de 43,0 % en peso. El diámetro promedio ponderado de partícula de la dispersión de polimerizado era de 128 nm. La viscosidad de la dispersión obtenida de polimerizado estuvo en 23 mPas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa de revestimiento que contiene por lo menos una dispersión de polímero obtenible mediante polimerización por emulsión de por lo menos dos etapas de
- en una primera etapa reacción de
- (A1) por lo menos un alquiléster de ácido metacrílico,
- (B1) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C1) por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,
- 10 (D1) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,
- (E1) de modo opcional por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
- 15 (F1) opcionalmente por lo menos un entrelazador,
- (G1) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster (ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,
- (H1) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y
- 20 (I1) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,
- en presencia de por lo menos un iniciador y en presencia de por lo menos un emulsificante así como opcionalmente en presencia de por lo menos un regulador,
- con la condición de que el copolímero obtenido en la primera etapa exhiba
- un número ácido según DIN EN ISO 3682 (potenciométrico) de no más de 10 mg KOH/g de polímero,
- 25 - un número hidroxilo según DIN 53240-2 (potenciométrico en un tiempo de acetilación de 20 minutos) de 2 a 100 mg KOH/g de polímero,
- un tamaño de partícula de 20 a 80 nm y
- un peso molecular promedio ponderado de de 5.000 a 50.000 g/mol determinado mediante una cromatografía de exclusión de tamaño con tetrahidrofurano que contenía 0,1 % en peso de ácido trifluoro acético como eluyente a una
- 30 velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura en la columna,
- y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea de 0,5 a 20 % en peso,
- seguido por una polimerización por radicales libres en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en la primera etapa, de
- (A2) por lo menos un alquiléster de ácido (met)acrílico,
- 35 (B2) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C2) opcionalmente por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,

(D2) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,

5 (E2) opcionalmente por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F2) opcionalmente por lo menos un entrelazador y

(G2) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster (ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,

10 (H2) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y

(I2) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,

seguido opcionalmente de una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales libres de por lo menos un monómero,

15 donde la cantidad del por lo menos un emulsificante es de 0,1 a 3,5 % en peso, referido a la cantidad total del monómero que puede ser polimerizado por radicales libres dosificado en todas las etapas en la polimerización por radicales libres,

con la condición de que

- la relación en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) a la suma de los monómeros de la etapa siguiente (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,

20 - el producto obtenido de la última etapa exhiba un tamaño de partícula de 50 a 300 nm,

- el número ácido del producto de la última etapa no sea mayor que el número ácido del producto en la primera etapa y

- el número hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor al número hidroxilo del producto de la primera etapa.

25 2. Masas de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el monómero (A2) es elegido de entre el grupo consistente en metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato y 3-propilheptilacrilato.

3. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el monómero (B2) es elegido de entre el grupo consistente en estireno y α -metilestireno.

30 4. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** el monómero (C1) es elegido de entre el grupo consistente en 2-hidroxiethyléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxi-propiléster de ácido (met)acrílico y 3-hidroxi-propiléster de ácido (met)acrílico.

5. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas porque** está presente un monómero (G1) y es diacetonaacrilamida.

35 6. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** el emulsificante es un emulsificante iónico.

7. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** exhiben una temperatura mínima de formación de película no superior a 5 °C.

40 8. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizadas porque** el copolímero obtenido de la primera etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio de 40 a 150 °C y el producto obtenido de la segunda etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio inferior en por lo menos 40 °C.

9. Masas de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas porque** el copolímero obtenido en la primera etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio no mayor a 0 °C y el producto obtenido en la segunda etapa exhibe una temperatura de transición al vidrio no mayor a 0 °C.
- 5 10. Método para la producción de dispersiones de polímeros según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza la polimerización en emulsión de por lo menos dos etapas, en la cual en una primera etapa se ejecuta la reacción
- (A1) por lo menos un alquiléster de ácido metacrílico,
- (B1) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C1) por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,
- 10 (D1) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,
- (E1) de modo opcional por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
- 15 (F1) opcionalmente por lo menos un entrelazador,
- (G1) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster (ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,
- (H1) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y
- 20 (I1) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,
- en presencia de por lo menos un iniciador y en presencia de por lo menos un emulsificante así como opcionalmente en presencia de por lo menos un regulador,
- con la condición de que el copolímero obtenido en la primera etapa exhiba
- un número ácido según DIN EN ISO 3682 (potenciométrico) de no más de 10 mg KOH/g de polímero,
- 25 - un número hidroxilo según DIN 53240-2 (potenciométrico en un tiempo de acetilación de 20 minutos) de 2 a 100 mg KOH/g de polímero,
- un tamaño de partícula de 20 a 80 y
- un peso molecular promedio ponderado de 5.000 a 50.000 g/mol determinado mediante una cromatografía de exclusión de tamaño con tetrahidrofurano + 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente a una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35 °C de temperatura en la columna,
- 30 y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea de 0,5 a 20 % en peso,
- seguido por una polimerización por radicales libres en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en la primera etapa, de
- (A2) por lo menos un alquiléster de ácido (met)acrílico,
- 35 (B2) opcionalmente por lo menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C2) opcionalmente por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que incluye uno a 10 átomos de carbono,
- (D2) opcionalmente por lo menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales libres elegido de entre el grupo consistente en nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos

carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C,

(E2) opcionalmente por lo menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F2) opcionalmente por lo menos un entrelazador y

- 5 (G2) opcionalmente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster (Ureidoetil (met)acrilato), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamid (DAAM) y diacetonaacrilamida,

(H2) opcionalmente por lo menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epoxi y

(I2) opcionalmente por lo menos una carboxamida α,β -etilénicamente insaturada,

- 10 seguido opcionalmente de una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales libres de por lo menos un monómero,

donde la cantidad del por lo menos un emulsificante es de 0,1 a 3,5 % en peso, referido a la cantidad total de monómero que puede ser polimerizado por radicales libres dosificado en todas las etapas en la polimerización por radicales libres,

- 15 con la condición de que

- la relación en peso de la suma de monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) a la suma de los monómeros de la etapa siguiente (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,

- el producto obtenido de la última etapa exhiba un tamaño de partícula de 50 a 300 nm,

- 20 - el número ácido del producto de la última etapa no sea mayor que el número ácido del producto en la primera etapa y

- el número hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor al número hidroxilo del producto de la primera etapa.

11. Empleo de las masas de revestimiento según la reivindicación 8 para coberturas de uno o dos componentes de plástico, madera, papel y metal.

- 25 12. Empleo de las masas de revestimiento según la reivindicación 9 como adhesivos.