

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 840**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010 E 10796375 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2513239**

54 Título: **Dispersiones de polímero**

30 Prioridad:

**18.12.2009 EP 09179971**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.12.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HARTIG, JENS;  
BALK, ROELOF y  
DARGATZ, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 435 840 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 polímero

La presente invención se refiere a masas para recubrimiento que contienen dispersiones de polímero obtenidas en varias etapas, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 El documento US 3957711 describe polímeros de una etapa con un (met)acrilato de hidroxialquilo como coloide protector, que se prepara *in situ*, y va seguida por la polimerización de otros monómeros.

El documento US 7317056 describe polímeros que se producen en dos etapas para adhesivos sensibles a la presión, en cuya primera etapa se copolimeriza un elevado porcentaje de ácido acrílico y acrilatos de hidroxialquilo. Aquéllos producidos según el procedimiento descrito en ese documento muestran una elevada viscosidad, lo que hace necesario una disminución del porcentaje en sólidos en la dispersión acabada.

10 E. P. Pedraza, M. D. Soucek, Polymer (2005), 46(24), 11174-85 describen látex de polímeros de núcleo-envoltura, cuyo núcleo está constituido por (met)acrilatos y metacrilato de hidroxietilo y su envoltura está constituida por (met)acrilatos y ácido metacrílico. La polimerización proporciona partículas grandes con un tamaño de partícula promedio superior a 300 nm y una distribución de tamaño de partícula parcialmente bimodal.

15 Es una desventaja que, según la enseñanza de este documento, es necesario un elevado porcentaje, superior al 4% de emulsionantes, con respecto a la suma de los monómeros utilizados.

G. Teng, M. D. Soucek, Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 4256-4265 (2002) describen látex de polímeros núcleo-envoltura cuyos núcleos y envolturas están constituidos en cada caso o bien por (met)acrilatos o bien por (met)acrilatos y metacrilato de hidroxietilo. La polimerización proporciona partículas grandes con un tamaño de partícula promedio superior a 250 nm.

En este caso es una desventaja también que según la enseñanza de este documento, es necesario un elevado porcentaje superior al 4% de emulsionantes, con respecto a la suma de los monómeros utilizados.

25 El documento EP 1602701 A1 describe la polimerización de monómeros en presencia de un coloide protector, que se prepara a partir de determinados monómeros hidrófobos e hidrófilos. Es una desventaja que según la enseñanza de este documento, para la polimerización se utiliza un elevado porcentaje superior al 40% de monómeros hidrófilos, lo que conduce a polímeros con tan sólo una baja estabilidad en el agua.

El documento WO 00/05276 describe polímeros producidos en dos etapas, en cuya primera etapa se copolimeriza un elevado porcentaje de ácido acrílico. Aquéllos según el procedimiento descrito en ese documento muestran una elevada viscosidad, lo que hace necesario una disminución del porcentaje en sólidos en la dispersión acabada.

30 Era objetivo de la presente invención proporcionar dispersiones de polímero para masas de recubrimiento que en la preparación puedan pasar en la medida de lo posible sin o únicamente con una pequeña cantidad de emulsionante, muestren una viscosidad reducida y lleven a recubrimientos con una estabilidad en el agua mejorada.

El objetivo se alcanzó mediante una masa de recubrimiento que contiene al menos una dispersión de polímero obtenible mediante polimerización en emulsión de al menos dos etapas de  
35 en una primera etapa, reacción de

(A1) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,

(B1) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,

(C1) al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,

40 (D1) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,

(E1) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

(F1) opcionalmente al menos un reticulante,

45 (G1) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etilico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,

(H1) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y

50 (I1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

en presencia de al menos un iniciador y opcionalmente en presencia de al menos un emulsionante así como opcionalmente en presencia de al menos un regulador, con la condición de que el copolímero obtenido de la primera etapa presente

- un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH/g de polímero,
- un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg de KOH/g de polímero,
- un tamaño de partícula de 20 a 300, preferentemente de 30 a 200 nm y
- un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol,

5 y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso, seguida por una polimerización por radicales en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en la primera etapa, de

- (A2) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,
- (B2) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,
- 10 (C2) opcionalmente al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
- (D2) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,
- 15 (E2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,
- (F2) opcionalmente al menos un reticulante y
- (G2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etilico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida
- 20 (H2) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y
- (I2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

seguida opcionalmente por una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales de al menos un monómero,

25 siendo la cantidad del al menos un emulsionante opcional del 0 al 3,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que pueden polimerizarse por radicales dosificados en todas las etapas en la polimerización por radicales, con la condición de que

- la relación en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) con respecto a la suma de los monómeros de las etapas subsiguientes (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,
- el producto obtenido de la última etapa presente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm,
- el índice de acidez del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de acidez del producto en la primera etapa y
- el índice de hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de hidroxilo del producto de la primera etapa.

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

Ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico (A1) y (A2)

40 Esto comprende preferentemente aquellos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico cuyo resto alquilo lineal o ramificado presenta 1 a 20 átomos de carbono, de manera particularmente preferente de 1 a 10, de manera muy particularmente preferente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

45 Han de mencionarse como ejemplos de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster n-propílico de ácido (met)acrílico, éster n-butílico de ácido (met)acrílico, éster iso-butílico de ácido (met)acrílico, éster sec-butílico de ácido (met)acrílico, éster n-pentílico de ácido (met)acrílico, éster isopentílico de ácido (met)acrílico, éster 2-metil-butílico de ácido (met)acrílico, éster amílico de ácido (met)acrílico, éster n-hexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilbutílico de ácido (met)acrílico, éster pentílico de ácido (met)acrílico, éster n-heptílico de ácido (met)acrílico, éster n-octílico de ácido (met)acrílico, éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico, éster 2-propilheptílico de ácido (met)acrílico, éster n-decílico de ácido (met)acrílico, éster undecílico de ácido (met)acrílico y éster n-dodecílico de ácido (met)acrílico.

50 Se prefieren metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo.

En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico.

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

A este respecto se trata de sistemas aromáticos opcionalmente sustituidos con un grupo vinilo, que se encuentra en conjugación con el sistema de anillo aromático.

55 Tales compuestos aromáticos de vinilo sustituidos presentan uno o varios, preferentemente un grupo alquilo lineal o

ramificado que presenta de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 y de manera particularmente preferente de 1 a 4 átomos de carbono, que puede encontrarse en el compuesto aromático o en el grupo vinilo. Si el sustituyente se encuentra en el compuesto aromático, entonces el sustituyente puede encontrarse preferentemente en posición orto o posición para, de manera particularmente preferente en posición para con respecto al grupo vinilo.

- 5 Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en cuenta viniltolueno, vinilnaftaleno,  $\alpha$ - y p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

(Met)acrilato de hidroxialquilo (C1) y (C2)

- 10 En el caso de los (met)acrilatos de hidroxialquilo se trata de aquellos ésteres de ácido (met)acrílico cuyo grupo alqueno comprende de uno a 10, preferentemente de 2 a 8, de manera particularmente preferente de 2 a 6, de manera muy particularmente preferente de 2 a 4 y en particular de 2 o 3 átomos de carbono.

(Met)acrilatos de hidroxialquilo preferidos son por ejemplo éster 2-hidroxiethylílico del ácido (met)acrílico, éster 2-hidroxi-propílico de ácido (met)acrílico, éster 3-hidroxi-propílico del ácido (met)acrílico y éster 4-hidroxi-butílico de ácido (met)acrílico.

- 15 Particularmente se prefieren éster 2-hidroxiethylílico del ácido (met)acrílico y éster 2-hidroxi-propílico del ácido (met)acrílico, se prefiere muy particularmente éster 2-hidroxiethylílico del ácido (met)acrílico.

- 20 Pueden concebirse también aquellos (met)acrilatos de hidroxialquilo que presentan más de un grupo hidroxilo, por ejemplo de dos a cinco, preferentemente de dos a cuatro, de manera particularmente preferente de dos a tres. Son ejemplos de esto mono(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato de pentaeritritol 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 polimerizarse por radicales (D1) y (D2)

- 25 Los compuestos (D1) y (D2) se seleccionan del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, seleccionados preferentemente del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C y de manera particularmente preferente son nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C.

Nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C

- 30 Ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados son dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y de manera particularmente preferente acrilonitrilo.

Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C

Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, butirato de vinilo y acetato de vinilo, preferentemente acetato de vinilo.

- 35 Halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C

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

Viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C

- 40 Como viniléteres han de mencionarse por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, n-propilviniléter, iso-propilviniléter, n-butilviniléter, sec-butilviniléter, iso-butilviniléter, terc-butilviniléter y n-octilviniléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados (E1) y (E2)

A este respecto, se trata de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que presentan de 3 a 10, preferentemente de 3 a 6, de manera particularmente preferente de 3 a 4 átomos de carbono.

- 45 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.

Reticulantes (F1) y (F2)

Los reticulantes son aquellos que presentan al menos dos dobles enlaces que pueden polimerizarse por radicales, preferentemente de 2 a 6, de manera particularmente preferente de 2 a 4, de manera muy particularmente preferente de 2 a 3 y en particular exactamente 2.

5 Como ejemplos de di- y poli(met)acrilatos se mencionan diacrilato de 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloetano, tri- y -tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Además se menciona divinilbenceno.

10 Se prefieren particularmente los reticulantes seleccionados del grupo constituido por divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butanodiol y metacrilato de alilo.

15 Cuando se utilizan compuestos (F1) y (F2), entonces estos se utilizan preferentemente en la segunda etapa y no en la primera etapa, es decir cuando la cantidad de  $((F1) + (F2)) \neq 0$ , entonces es preferentemente la cantidad de  $(F2) \neq 0$  y  $(F1) = 0$ . Los compuestos (G1) y (G2) se seleccionan del grupo constituido por éster 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), metacrilato de N-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etil]-metacrilato, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida.

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

20 Cuando se utilizan compuestos (G1) y (G2), entonces éstos se utilizan preferentemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir cuando la cantidad de  $((G1) + (G2)) \neq 0$ , entonces es preferentemente la cantidad de  $(G1) \neq 0$  y  $(G2) = 0$ .

(H1) y (H2)

25 En el caso de estos compuestos se trata al menos de un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido. En particular han de mencionarse acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, preferentemente metacrilato de glicidilo.

(I1) y (I2)

En el caso de estos compuestos se trata al menos de una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, preferentemente de una amida de los ácidos carboxílicos especificados en (C1) y (C2).

30 Se prefieren particularmente amida de ácido (met)acrílico, amida de ácido crotónico o amidas de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo diamida de ácido itacónico, diamida de ácido maleico o diamida de ácido fumárico, de manera particularmente preferente amida de ácido metacrílico y amida de ácido acrílico, de muy particularmente preferente amida de ácido acrílico.

35 Cuando se utilizan compuestos (I1) y (I2), entonces éstos se utilizan preferentemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir cuando la cantidad de  $((I1) + (I2)) \neq 0$ , entonces es preferentemente la cantidad de  $(I1) \neq 0$  y  $(I2) = 0$ . Pueden utilizarse además otros monómeros diferentes de los expuestos anteriormente en cantidades menores, por ejemplo en menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso, de manera particularmente preferente menos del 1 % en peso, de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso, lo que sin embargo es menos preferido.

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

(A1) del 30 al 99,5, preferentemente del 40 al 99, de manera particularmente preferente del 50 al 97 % en peso de al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico

(B1) del 0 al 70, preferentemente del 5 al 60, de manera particularmente preferente del 10 al 50 % en peso de al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,

45 (C1) del 0,5 al 20, preferentemente del 1 al 15, de manera particularmente preferente del 3 al 10 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,

(D1) del 0 al 20, preferentemente del 0 a 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso de al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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, y

50 (E1) del 0 al 5, preferentemente del 0 al 3, de manera particularmente preferente del 0 al 1, de manera muy particularmente preferente del 0 al 0,5 y en particular del 0 % en peso de al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

## ES 2 435 840 T3

- (F1) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso  
(G1) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso  
5 (H1) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso  
(I1) del 0 al 19,5, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso

- 10 dando la suma, con respecto a los monómeros utilizados en la primera etapa, siempre el 100 % en peso y la cantidad de monómeros (E1) está dimensionada de modo que el polímero obtenido de la primera etapa presenta un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH/g, preferentemente de no más de 8, de manera particularmente preferente de no más de 5, de manera muy particularmente preferente de no más de 3, en particular de no más de 1 mg de KOH/g y especialmente de 0 mg de KOH/g con la condición de que la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 15, de manera particularmente preferente del 0,5 al 10 y de  
15 manera muy particularmente preferente del 1 al 10 % en peso.

Cuando no se indica otra cosa, el índice de acidez se determina en este documento según la norma DIN EN ISO 3682 (de manera potenciométrica).

El índice de hidroxilo del polímero obtenido de la primera etapa es de 2 a 100 mg de KOH/g, preferentemente de 5 a 80 y de manera particularmente preferente de 8 a 60 mg de KOH/g.

- 20 Cuando no se indica otra cosa, el índice de hidroxilo se determina en este documento según la norma DIN 53240-2 (de manera potenciométrica con un tiempo de acetilación de 20 minutos).

El tamaño de partícula del polímero obtenido de la primera etapa es por regla general de 20 a 80 nm, preferentemente de 30 a 60 nm cuando se trabaja en presencia de al menos un emulsionante.

- 25 Si, por el contrario, no está presente ningún emulsionante, entonces el tamaño de partícula puede ser de hasta 350, preferentemente de hasta 300, de manera particularmente preferente de hasta 250 y de manera muy particularmente preferente de hasta 200 nm.

En este documento se entiende como tamaño de partícula el diámetro medio ponderado de las partículas de polímero en la dispersión (determinado según la norma ISO13321 con un medidor de tamaño de partícula de alta resolución (*High Performance Particle Sizer*) de la empresa Malvern a 22 °C y a una longitud de onda de 633 nm).

- 30 El peso molecular promedio en peso  $M_w$  de polímero obtenido de la primera etapa es de 5.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 7.000 a 100.000, de manera particularmente preferente de 8.000 a 50.000 y de manera muy particularmente preferente de 10.000 a 30.000.

- 35 En este documento, cuando no se indica lo contrario, el peso molecular promedio en peso  $M_w$ , se determina por medio de cromatografía de exclusión molecular (*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 de columna. Se diluye la muestra en el eluyente hasta una concentración de 2 mg/ml y se inyectan 100  $\mu$ l de la misma, después de que se filtrara la disolución de muestra a través de un filtro de 0,2  $\mu$ m (Sartorius Minisart® SRP 25) para eliminar un posible porcentaje de gel. Como columnas se utilizaron tres columnas con un diámetro interior de 7,5 mm combinadas tal como sigue: columna previa de 5 cm (PIgel 10 $\mu$ , columna previa de Guard) seguida por dos  
40 columnas de separación de 30 cm (en cada caso PIgel 10 $\mu$  Mixed B). La detección se realizó por medio de un refractómetro diferencial Agilent® 1100, fotómetro UV Agilent 1100 VWD, PSS SLD7000-BI-MwA (UV/254 nm/Agilent). La calibración se realizó con un patrón de poliestireno de distribución estrecha de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de  $M = 580$  a  $M = 7.500.000$ , así como hexilbenceno ( $M = 162$ ). Los valores que estaban fuera del intervalo de elución se extrapolaron.

- 45 Mediante la filtración conectada aguas arriba de la determinación de peso molecular, se elimina un posible porcentaje de gel del polímero, de manera que los valores indicados se refieren al porcentaje de sol.

El porcentaje insoluble del polímero puede determinarse mediante extracción durante cuatro horas con tetrahidrofurano en un aparato Soxhlet y, después del secado del residuo hasta peso constante, pesada del residuo restante.

- 50 Después de la primera etapa, los monómeros utilizados han reaccionado hasta al menos el 90%, preferentemente al menos el 95% y de manera particularmente preferente hasta al menos el 98%.

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

(A2) del 1 al 100, preferentemente del 2 al 95, de manera particularmente preferente del 5 al 90 % en peso, de

- manera muy particularmente preferente del 10 al 80 % en peso de al menos de un éster alquílico de ácido (met)acrílico,  
 (B2) del 0 al 70, preferentemente del 0 al 60, de manera particularmente preferente del 0 al 50 % en peso de al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,  
 5 (C2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 15, de manera particularmente preferente del 0 al 10 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,  
 (D2) del 0 al 40, preferentemente del 0 al 30, de manera particularmente preferente del 0 al 25 y de manera muy particularmente preferente del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C,  
 10 ésteres vinílicos 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,  
 (E2) del 0 al 5, preferentemente del 0 al 3, de manera particularmente preferente del 0 al 1, de manera muy particularmente preferente del 0 al 0,5 y en particular del 0 % en peso de al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 15 (F2) del 0 al 3,5 % en peso, preferentemente del 0 al 2,5, de manera particularmente preferente del 0 al 1,5 y de manera muy particularmente preferente del 0 al 1 % en peso al menos de un reticulante y (G2) del 0 al 10, preferentemente del 1 al 10, de manera particularmente preferente del 2 al 10, de manera muy particularmente preferente del 5 al 10 % en peso,  
 20 (H2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso  
 (I2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de manera particularmente preferente del 0 al 5 y de manera muy particularmente preferente del 0 % en peso

dando la suma, con respecto a los monómeros dosificados en la segunda y otras etapas, siempre el 100 % en peso.

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

Esta segunda etapa puede ir seguida opcionalmente por una o varias etapas más de una polimerización por radicales con uno o varios de los monómeros (A2) a (I2).

- 30 El producto obtenido de la última etapa presenta por regla general un tamaño de partícula de 50 a 300 nm, preferentemente de 60 a 250, de manera particularmente preferente de 70 a 200 nm, siempre que se trabaje en presencia de al menos un emulsionante.

El tamaño de partícula del polímero obtenido de la última etapa puede ser de hasta 500 nm, preferentemente de hasta 400 nm, cuando se trabaja en ausencia de emulsionantes.

- 35 El aumento del diámetro de las partículas desde la primera hasta la segunda etapa depende de las cantidades de monómero polimerizadas de la primera y segunda etapa. Por regla general el crecimiento del diámetro de las partículas desde la primera hasta la segunda etapa será del 5 al 50 %, preferentemente del 10 al 40 %, de manera particularmente preferente del 20 al 35 %, de manera muy particularmente preferente del 25 al 35 % y particularmente de alrededor del 30 %.

- 40 El producto obtenido de la última etapa presenta por regla general un peso molecular promedio en peso Mw con respecto al porcentaje de sol de 50.000 a 300.000 g/mol.

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

- 45 Las dispersiones de polímero pueden prepararse de manera en sí conocida según los procedimientos conocidos en general de la polimerización en emulsión a partir de los monómeros usando los coadyuvantes de emulsión y de dispersión e iniciadores de polimerización habituales.

- 50 Como agentes dispersantes para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales se tienen en cuenta los emulsionantes utilizados habitualmente, en cantidades del 0 al 3,5 % en peso, preferentemente del 0 al 3 % en peso, de manera particularmente preferente del 0,1 al 2, de manera muy particularmente preferente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,1 al 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que pueden polimerizarse por radicales dosificados en todas las etapas en la polimerización por radicales. Se prefiere que esté presente al menos un emulsionante.

- 55 En el sentido del presente documento se designan como emulsionantes aquellos compuestos que pueden, mediante la disminución de la tensión de interfase entre una fase orgánica y una fase acuosa, estabilizar una dispersión de estas fases.

Otros emulsionantes comunes son por ejemplo sales de metales alcalinos o de amonio de alquilsulfonatos,

- alquilsulfatos, alquifosfonatos, alquifosfatos y alquilcarboxilatos  $C_8$  a  $C_{20}$ , tales como por ejemplo sulfatos de alcoholes grasos superiores tales como n-laurilsulfato de Na, o de alquilbencenosulfonatos, -sulfatos, -fosfonatos, -fosfatos y -carboxilatos  $C_8$  a  $C_{20}$ , alquilfenoles  $C_8$  a  $C_{12}$  alcoxlados, preferentemente etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 30 así como alcoholes grasos  $C_8$  a  $C_{25}$  alcoxlados, preferentemente etoxilados, con un grado de etoxilación de 5 a 50. Estos alcoholes alcoxlados pueden también encontrarse esterificados como sulfato, sulfonato, fosfato, polifosfato o fosfonato con iones amonio o de metal alcalino como contraiones.
- Otros emulsionantes adecuados se enumeran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209.
- De manera ventajosa, en el caso de los emulsionantes utilizados de acuerdo con la invención se trata de emulsionantes iónicos, en particular de emulsionantes aniónicos o combinaciones de los mismos.
- En una forma de realización preferida, se utilizan como emulsionantes aquellos que se incorporan en el polímero durante la polimerización por radicales. A este respecto se trata por regla general de compuestos que portan al menos un grupo que puede polimerizarse por radicales, seleccionado preferentemente del grupo constituido por alilo, acrilato, metacrilato y viniléter, y al menos un grupo de acción emulsionante, seleccionado preferentemente de los grupos indicados anteriormente.
- Éstos son por ejemplo, emulsionantes que pueden incorporarse de las marcas Bisomer® MPEG 350 MA de la empresa Laporte, Hitenol® BC-20 (APEO), Hitenol® BC-2020, Hitenol® KH-10 o Noigen® RN-50 (APEO) de la empresa Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Maxemul® 6106, Maxemul® 6112, Maxemul® 5010, Maxemul® 5011 de la empresa Croda, Sipomer® PAM 100, Sipomer® PAM 200, Sipomer® PAM 300, Sipomer® PAM 4000, Sipomer® PAM 5000 de la empresa 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 empresa 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 empresa BASF, Latemul® S 180 A y Latemul® S 180 de la empresa Kao, Eleminol® JS-2 de la empresa Sanyou Kasei, Aquaron® HS-1025 de la empresa Daiichi Kogyo Seiyaku así como C12-AMPS de la empresa Lubrizol.
- Como iniciadores de polimerización se tienen en cuenta aquellos que pueden desencadenar en medios acuosos una polimerización en emulsión por radicales. En general, se utilizan en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso, con respecto a los monómeros. Compuestos habituales son peróxidos inorgánicos, por ejemplo peroxodisulfato de sodio y de amonio y peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de dibenzoilo o terc-butilhidroperóxido así como azocompuestos tales como ácido azoisobutírico-dinitrilo. Estos iniciadores son adecuados para las temperaturas de reacción de 50 a 100 °C habituales en las polimerizaciones en emulsión por radicales. Si se desean temperaturas de reacción más bajas, de aproximadamente 40 a 60 °C, se preferirán sistemas redox tales como combinaciones de percompuestos y un co-iniciador reductor de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico, ácido ascórbico o sales de hierro II.
- La preparación de dispersiones acuosas de polímero según el procedimiento de polimerización en emulsión por radicales se conoce en sí (véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, I.c., páginas 133 y siguientes).
- Se ha acreditado particularmente un procedimiento de alimentación en el que se parte de una mezcla inicial constituida por una parte de los monómeros, en general de hasta 20 % en peso, agua, emulsionante e iniciador. El resto de los monómeros y dado el caso regulador en forma emulsionada así como adicionalmente una disolución acuosa de otro iniciador de polimerización, se añaden a medida de la polimerización.
- A este respecto, los monómeros pueden distribuirse en varias alimentaciones y dotarse de velocidades variables de dosificación y/o contenido variable en uno o varios monómeros.
- En una forma de realización posible, pueden producirse diferentes grados de reticulación de la zona interior y exterior, dejándose sustancialmente constante en la mezcla de reacción la concentración de monómeros y reticulantes, aunque se varía la cantidad de regulador (*Chain Transfer Agent*, agente de transferencia de cadena).
- Mediante la presencia de reguladores en una polimerización se reduce, mediante interrupción de la cadena e inicio de una nueva mediante el nuevo radical así generado en el regulador, el peso molecular del polímero generado y en presencia de reticulantes también el número de sitios de reticulación (densidad de reticulación). Si en el transcurso de una polimerización aumenta la concentración de regulador, entonces en el transcurso de la polimerización se reduce adicionalmente la densidad de reticulación.
- Se conocen reguladores del peso molecular de este tipo, por ejemplo puede tratarse de mercaptocompuestos, tales como preferentemente dodecilmercaptano terciario, n-dodecilmercaptano, ácido iso-octilmercaptopropiónico, ácido mercaptopropiónico,  $\alpha$ -metilestireno dimérico, éster de ácido 2-etilhexil-tioglicólico (EHTG), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o terpinoles. Los reguladores del peso molecular se conocen y se describen



por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, pág. 297 y siguientes, 1961, Stuttgart.

5 En una forma de realización preferida de la presente invención la polimerización puede realizarse tal como se describe en el documento EP 853 636 o en el documento US 3804881. Se hace referencia a la divulgación de estos documentos expresamente mediante referencia.

Las dispersiones de polímero acuosas así obtenidas tienen preferentemente un contenido en sólidos del 35 al 65, de manera particularmente preferentemente del 38 al 55 % en peso.

10 Las dispersiones de polímero se caracterizan por una elevada estabilidad, difícilmente se forman coágulos. En el caso de un índice de hidroxilo igual, contenido en sólidos igual y peso molecular igual, las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención presentan una viscosidad menor que dispersiones de polímero comparables que no se han obtenido de acuerdo con la invención.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  se determina en este documento preferentemente de acuerdo con la norma ISO 11357-2-3-7 mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), preferentemente con una tasa de calentamiento de 20 °C/min.

15 En una forma de realización preferida, el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de 40 a 150 °C, preferentemente 50 a 120 °C, de manera particularmente preferente de 50 a 100 °C y el producto obtenido de la última etapa presenta una temperatura de transición vítrea al menos 40 °C más baja. Dispersiones de polímero de este tipo pueden utilizarse ventajosamente en masas de recubrimiento para el recubrimiento de sustratos.

20 La temperatura mínima de formación de película (MFT) de tales dispersiones de polímero utilizadas para masas de recubrimiento ventajosamente no es superior a 5 °C. A este respecto, sin embargo las películas formadas no son adhesivas.

25 La determinación de la temperatura mínima de formación de película se realiza aplicando la dispersión sobre una placa, que se calienta en un extremo y se enfría en el otro (norma DIN ISO 2115: 2001-04). Mediante valoración visual y sensores de temperatura a distancias estrechas a lo largo de la placa puede determinarse la mínima temperatura de formación de película.

30 En otra forma de realización preferida, el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C, preferentemente de 0 a -40°C y de manera particularmente preferente de -5 a -25 °C y el producto obtenido en la última etapa presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C, preferentemente de 0 a -40°C y de manera particularmente preferente de -5 a -25 °C. Dispersiones de polímero de este tipo pueden utilizarse ventajosamente como adhesivos para unir sustratos. En el caso de este uso, la temperatura mínima de formación de película es naturalmente solo de un papel secundario.

35 Las dispersiones de polímero pueden usarse como aglutinantes para masas de recubrimiento de un componente o de dos componentes, por ejemplo para lacas, recubrimientos protectores, marcado de calles, recubrimientos decorativos, pinturas, recubrimientos.

Para el uso diferente pueden añadirse coadyuvantes adecuados, por ejemplo agentes de nivelación, espesantes, antiespumantes, cargas, pigmentos y coadyuvantes de dispersión para pigmentos etc.

40 Los recubrimientos pueden obtenerse mediante aplicación de las masas de recubrimiento sobre sustratos adecuados, tales como madera, hormigón, metal, vidrio, plástico, cerámicas, revoques, piedra, asfalto, materiales textiles, sustratos pintados, con pintura de fondo o corroídos.

En el caso de las masas de recubrimiento de dos componentes es necesario como componente adicional un reticulante, en cuyo caso se trata por ejemplo de un poliisocianato conocido por el experto para este fin.

45 La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, emplastado, aplicación con rasqueta, aplicación con cepillo, aplicación con rodillo, laminado o vertido. El espesor de recubrimiento se encuentra por regla general en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 10 a 200 g/m<sup>2</sup>. A continuación se eliminan los componentes volátiles de las dispersiones. Si se desea, este proceso puede repetirse una o varias veces.

50 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 realizarse mediante radiación NIR, en este caso, se define como radiación NIR la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 μm, preferentemente de 900 a 1500 nm. Este secado puede realizarse a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 100 °C durante un periodo de tiempo de algunos minutos hasta varios días.

En una forma de realización particular, la dispersión de polímero de acuerdo con la invención es adecuada en particular como aglutinante para lacas y como aglutinante para pinturas.

En la aplicación como pintura protectora contra la corrosión, además de la dispersión de polímero, pueden estar contenidos además agentes protectores contra la corrosión, tales como inhibidores de la corrosión o pigmentos protectores contra la corrosión, por ejemplo fosfato de zinc.

- 5 Para la protección contra la corrosión con las dispersiones de polímero, como sustratos se tratan 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 imprimación.

- 10 Las pinturas, también denominadas pinturas de dispersión, son uno de los grupos de productos más grandes de la industria de lacas y pinturas (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4<sup>a</sup> ed., Volumen 15, Verlag Chemie, Weinheim 1978, pág. 665). Las pinturas de dispersión contienen por regla general como aglutinante un polímero formador de película y como componente que da color al menos un pigmento inorgánico, además cargas inorgánicas y coadyuvantes tales como antiespumantes, espesantes, humectantes y dado el caso coadyuvantes formadores de película.

- 15 Otra propiedad importante de las dispersiones de polímero es la buena resistencia a la adherencia de contacto de la pintura, por lo que se entiende una baja adherencia de la película de pintura consigo misma bajo carga de presión y temperatura elevada (buena existencia a la adherencia de contacto).

Las pinturas de acuerdo con la invención (pinturas de dispersión) contienen pigmentos y cargas preferentemente en cantidades tales que la concentración en volumen de pigmento (PVK) es del 15 % al 85 % y de manera particularmente preferente del 25 % al 55 %.

- 20 Son pigmentos típicos por ejemplo dióxido de titanio, usado preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de zinc + sulfato de bario). Sin embargo, las pinturas de dispersión pueden contener también pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, negro de humo, grafito, pigmentos luminiscentes, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos de color inorgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, pardo de Cassel, rojo de toluidina, pararrojo, amarillo Hanse, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona y pigmentos de complejos metálicos.

- 30 Las cargas adecuadas comprenden aluminosilicatos, tales como feldespatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, tales como carbonato de calcio por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. Las cargas pueden utilizarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica se han acreditado en particular mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

- 35 Para la elevación del poder de cubrición y para el ahorro de pigmentos blancos, frecuentemente se utilizan cargas finamente divididas, 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 cubrición del tono de color y la profundidad de color se utilizan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

- 40 Además, a partir de las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención están disponibles de manera sencilla (por ejemplo liofilización o secado por atomización o pulverización) los correspondientes polvos de polímero. Estos polvos de polímero de acuerdo con la invención disponibles pueden utilizarse así mismo como componentes en la producción de adhesivos, masas de obturación, revoques de plástico, masas para estucado del papel, telas no tejidas, pinturas, y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de aglutinantes minerales.

La invención se explicará por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

- 45 En general el contenido en sólidos se determinó mediante el secado de una cantidad definida de dispersión acuosa de polímero (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 medio de los dos resultados de medición respectivos.

- 50 La viscosidad de las dispersiones obtenidas se determinó de manera dinámica a 23 °C y un gradiente de velocidad de 100 s<sup>-1</sup> de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219.

Preparación de dispersiones acuosas de polímero

#### **Ejemplo 1 (E1):**

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

## ES 2 435 840 T3

290,9 g de agua desionizada y  
12,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

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

5 A continuación, y manteniendo la temperatura se dosificó de manera continua la alimentación 1 en el transcurso de 40 minutos con flujo de masa constante. Después del final de la alimentación 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después se dejó reaccionar la mezcla de polimerización 10 minutos más a 80 °C. Después de esto se añadieron a la mezcla de polimerización 3,1 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de amoniaco.

10 Después de esto se dosificó de manera continua con flujo de masa constante en el transcurso de 90 minutos la alimentación 2.

Después de terminar la alimentación 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de esto se dejó reaccionar la mezcla de polimerización 100 minutos más a 80 °C.

15 A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polímero obtenida, se mezcló con 62,9 g de agua desionizada y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

20 76,2 g de agua desionizada  
3,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio  
2,16 g de tioglicolato de etilhexilo  
13,5 g de metacrilato de hidroxietilo  
13,5 g de acrilato de butilo  
13,5 g de estireno  
94,5 g de metacrilato de metilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

25 124,4 g de agua desionizada  
6,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio  
157,5 g de acrilato de n-butilo  
157,5 g de metacrilato de metilo

30 La dispersión acuosa de polímero presentaba un contenido en sólidos del 42,5 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 78 nm.

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un índice de hidroxilo de 6 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g.

### Ejemplo de comparación 1 (C1):

35 La preparación del ejemplo de comparación 1 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se añadieron 13,5 g de ácido acrílico en lugar de metacrilato de hidroxietilo y que en lugar de 3,1 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de amoniaco se añadieron 5,0 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de amoniaco.

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 74 nm.

40 Si se determina la absorción de agua (inmersión de las películas en agua durante 24 h y determinación de la variación de peso) de las películas libres, que pueden obtenerse mediante vertido de las dispersiones en un molde 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 1 (para C1 mayor del 30% con respecto al peso de la película seca, para E1 menor del 10 % con respecto al peso de la película seca).

### 45 Ejemplo 2 (E2):

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

50 289,6 g de agua desionizada y  
12,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio  
1,1 g de una disolución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

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

5 A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó de manera continua la alimentación 1 en el transcurso de 40 minutos con flujo de masa constante. Después de terminar la alimentación 1 se dejó continuar la reacción de la mezcla de polimerización 10 minutos más a 80 °C. Después de eso se dosificaron de manera continua a la mezcla de polimerización 13,5 g de una disolución acuosa al 2 % en peso de amoníaco en el transcurso de 10 minutos con flujo de masa constante.

Después de esto, se dosificó la alimentación 2 en el transcurso de 90 minutos con flujo de masa constante.

10 Después de terminada la alimentación 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de eso se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 100 minutos más a 80 °C.

A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polímero obtenida, se mezcló con 57,8 g de una disolución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

15	33,0 g	de agua desionizada
	3,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
	54,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	de monoacrilato de butanodiol
20	13,5 g	de acrilato de n-butilo
	13,5 g	de estireno
	86,4 g	de metacrilato de metilo

Adición 2 (mezcla homogénea de):

25	116,5 g	de agua desionizada
	6,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	54,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	217,8 g	de acrilato de n-butilo
	86,4 g	de metacrilato de metilo

30 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,5 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 91 nm. La viscosidad se determinó con 39 mPas.

### Ejemplo de comparación 2 (C2):

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

35	289,6 g	de agua desionizada y
	12,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso laurilsulfato de sodio
	1,1 g	de una disolución acuosa al 25 % en peso de amoníaco

y con agitación se calentó hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una disolución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio y se agitó durante dos minutos.

40 A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó de manera continua la alimentación 1 en el transcurso de 150 minutos con flujo de masa constante. Después se dosificaron de manera continua con flujo de masa constante a la mezcla de polimerización 13,5 g de una disolución acuosa al 2 % en peso de amoníaco en el transcurso de 10 minutos.

Después de esto se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después de eso se dejó reaccionar la mezcla de polimerización 90 minutos más a 80 °C.

45 A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polímero obtenida, se mezcló con 57,8 g de una disolución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

50	149,5 g	de agua desionizada
	9,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo

## ES 2 435 840 T3

	108,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	demonoacrilato de butanodiol
	231,3 g	de acrilato de n-butilo
5	13,5 g	de estireno
	172,8 g	de metacrilato de metilo

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 77 nm. La viscosidad se determinó con 75 mPas.

Con esta dispersión de polímero se obtuvieron, en contraposición a la producida según el ejemplo 2, solamente películas turbias.

### 10 **Ejemplo 3 (E3):**

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

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

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

A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó de manera continua la alimentación 1 en el transcurso de 40 minutos con flujo de masa constante. Después de terminada la alimentación 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar la mezcla de polimerización 10 minutos más a 80 °C. Después de esto se añadieron de manera continua a la mezcla de polimerización 1,9 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de amoníaco, en el transcurso de 10 minutos con flujo de masa constante.

Después de esto se dosificó la alimentación 2 en el transcurso de 90 minutos con flujo de masa constante. 40 minutos después del inicio de la alimentación 2 se dosificaron a la mezcla de polimerización de manera continua y en paralelo al curso de dicha adición 0,9 g de una disolución acuosa al 3 % en peso de amoníaco en el transcurso de 10 minutos con flujo de masa constante.

Después de terminar la alimentación 2 se añadieron a la mezcla de polimerización 12 g de agua. Después de esto se dejó reaccionar la mezcla de polimerización 90 minutos más a 80 °C. Después de esto se dosificaron de manera continua a la mezcla de polimerización 1,7 g de una disolución acuosa al 5 % en peso de amoníaco en el transcurso de 10 minutos con flujo de masa constante.

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

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

	33,1 g	de agua desionizada
35	3,6 g	Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)
	2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
	54,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	10,8 g	de metacrilato de hidroxietilo
	13,5 g	de estireno
40	99,9 g	de metacrilato de metilo

Adición 2 (mezcla homogénea de):

	162,8 g	de agua desionizada
	7,2 g	de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)
	217,8 g	de acrilato de n-butilo
45	97,2 g	de metacrilato de metilo

La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 97 nm. La viscosidad se determinó con 42 mPas.

### **Ejemplo 4 (E4):**

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

	493,5 g	de agua desionizada y
--	---------	-----------------------

9,0 g de BASF Lipamin® OK

5 y se calentó con agitación hasta 70 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 154,3 g de una disolución acuosa al 7 % en peso de Azostarter V 50 (empresa Wako Chemicals GmbH) y se agitó durante cinco minutos. A continuación y manteniendo la temperatura se dosificó de manera continua la alimentación 1 en el transcurso de un período de 40 minutos con flujo de masa constante. Después de terminar la alimentación 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 24,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 20 minutos más a 70 °C.

Después de esto, se dosificó de manera continua en el transcurso de 90 minutos con flujo de masa constante la alimentación 2.

10 Después de terminar la alimentación 2 se añadieron 24 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 100 minutos más a 70 °C.

A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polímero obtenida, se mezcló con 115,5 g de una disolución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

15 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

	66,0 g	de agua desionizada
	2,25 g	de BASF Lipamin® OK
	4,32 g	de tioglicolato de etilhexilo
	108,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
20	21,6 g	de monoacrilato de butanodiol
	27,0 g	de estireno
	172,8 g	de metacrilato de metilo

Adición 2 (mezcla homogénea de):

	285,9 g	de agua desionizada
25	4,5 g	de BASF Lipamin® OK
	108,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	435,6 g	de acrilato de n-butilo
	172,8 g	de metacrilato de metilo

30 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 41,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de dispersión de polímero era de 140 nm. La viscosidad de determinó con 10 mPas.

**Ejemplo 5 (E5):**

35 La preparación del ejemplo 5 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 1 con la diferencia de que en la alimentación 1 en lugar de 13,5 g de acrilato de n-butilo se utilizaron 85,5 g de acrilato de n-butilo y en lugar de 86,4 g de metacrilato de metilo se utilizaron 14,4 g de metacrilato de metilo, que en lugar de 57,8 g de una disolución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se utilizaron 45,0 g de una disolución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y que la alimentación 2 se componía de una mezcla homogénea de:

	159,7 g	de agua desionizada
	6,0 g de	una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	315,0 g	de etilhexilacrilato.

40 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 40,2 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 93 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 73 mPas. Mediante, por ejemplo, aplicación con rasqueta de la dispersión sobre una placa de vidrio (por medio de una rasqueta de caja, espesor de película en húmedo 200 µm) y secado a temperatura ambiente durante 24 h pudo obtenerse una película adhesiva.

**Ejemplo 6 (E6):**

50 La preparación del ejemplo 6 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 3 con la diferencia de que en lugar de 14,4 g de Adeka® Reasoap® SR-1025 se dispusieron 12,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio, de que en lugar de 40,9 g de una disolución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se utilizaron 48,1 g de una disolución acuosa al 26,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico, y de que la alimentación 1 se componía de una mezcla homogénea de:

	77,0 g	de agua desionizada
	6,9 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	126,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida

9,0 g	de metacrilamida
25,2 g	de metacrilato de hidroxietilo
22,5 g	de estireno
233,1 g	de metacrilato de metilo

5 Y la alimentación 2 se componía de una mezcla homogénea de:

64,6 g	de agua desionizada
2,7 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
135,0 g	de acrilato de n-butilo

10 Además, como otra diferencia, la alimentación 1 se dosificó de manera constante en 90 min en lugar de en 40 min, la alimentación 2 se dosificó de manera constante en 40 min en lugar de en 90 min. Las adiciones de los en cada caso 12,0 g de agua desionizada se realizaron a continuación de los finales de alimentación de la adición 1 y 2, la adición de la disolución acuosa de amoníaco se realizó con la misma separación con respecto al comienzo de la reacción que en el ejemplo 3.

15 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,4 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 99 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 39 mPas.

**Ejemplo 7 (E7):**

20 La preparación del ejemplo 7 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 6 con la diferencia de que en lugar de 12,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio se añadieron 6,0 g de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio, en la alimentación 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 disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio y la alimentación 1 se componía de una mezcla homogénea de:

77,0 g	de agua desionizada
3,45 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
126,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
45,0 g	de metacrilato de hidroxietilo
11,7 g	de estireno
233,1 g	de metacrilato de metilo.

30 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,7 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 102 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 23 mPas.

**Ejemplo 8 (E8):**

La preparación del ejemplo 8 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 3 con la diferencia de que la alimentación 1 se componía de una mezcla homogénea de:

33,0 g	de agua desionizada
3,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
54,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
21,6 g	de metacrilato de hidroxietilo
18,0 g	de metacrilato de glicidilo
13,5 g	de estireno
71,1 g	de metacrilato de metilo

45 Una toma de muestra probó que el producto de la primera etapa presentaba un peso molecular promedio en peso Mw de 13.900 g/mol y un diámetro promedio de partícula ponderado de 60 nm.

Y la alimentación 2 se componía de una mezcla homogénea de:

159,7 g	de agua desionizada
6,0 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
315,0 g	de acrilato de n-butilo

50 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 43,1 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 143 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 21 mPas. La dispersión de polímero obtenida presentaba un peso molecular promedio en peso, con respecto al porcentaje de sol, de aproximadamente 204.000 g/mol.

**Ejemplo 9 (E9):**

La preparación del ejemplo 9 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 8 con la diferencia de que en la alimentación 1 en lugar de 21,6 g de metacrilato de hidroxietilo se utilizaron 21,6 g de acrilato de hidroxietilo.

5 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,9 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 153 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 22 mPas.

**Ejemplo 10 (E 10):**

La preparación del ejemplo 10 se realizó de manera análoga a la preparación del ejemplo 8 con la diferencia de que la alimentación 1 se componía de una mezcla homogénea de:

10	5,5 g	de agua desionizada
	0,51 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	0,36 g	de tioglicolato de etilhexilo
	9,0 g	de una disolución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
	1,8 g	de metacrilato de hidroxietilo
15	1,5 g	de metacrilato de glicidilo
	2,25 g	de estireno
	15,2 g	de metacrilato de metilo

Y la alimentación 2 se componía de una mezcla homogénea de:

20	214,8 g	de agua desionizada
	8,1 g	de una disolución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	427,5 g	de acrilato de n-butilo

25 Además, como otra diferencia, la alimentación 1 se dosificó de manera uniforme en 5 min en lugar de en 40 min, la alimentación 2 se dosificó en 125 min en lugar de en 90 min. Las adiciones de en cada caso 12,0 g de agua desionizada se realizaron a continuación de los finales de alimentación de la alimentación 1 y 2, las adiciones de la disolución acuosa de amoníaco se realizaron a una separación igual con respecto al comienzo de la reacción que en el ejemplo 3, además, en lugar de 40,9 g de una disolución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se utilizaron 36,4 g de una disolución acuosa al 2,5 % en peso de dihidrazida de ácido adípico.

30 La dispersión acuosa de polímero obtenida presentaba un contenido en sólidos del 43,0 % en peso. El diámetro de partícula promedio ponderado de la dispersión de polímero era de 128 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 23 mPas.



## REIVINDICACIONES

1. Masa de recubrimiento que contiene al menos una dispersión de polímero, obtenible mediante polimerización en emulsión de al menos dos etapas de en una primera etapa reacción de

- 5 (A1) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,  
 (B1) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,  
 (C1) al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,  
 (D1) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo  
 10 constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,  
 (E1) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 (F1) opcionalmente al menos un reticulante,  
 15 (G1) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-  
 il)-etilico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de  
 acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida  
 (DAAM) y diacetonaacrilamida,  
 (H1) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y  
 (I1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 20 en presencia de al menos un iniciador y opcionalmente en presencia de al menos un emulsionante así como  
 opcionalmente en presencia de al menos un regulador,  
 con la condición de que el copolímero obtenido de la primera etapa presente
- un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH/g de polímero,
  - un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg de KOH/g de polímero,
  - 25 - un tamaño de partícula de 20 a 300 nm, preferentemente de 30 a 200 nm y
  - un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol,

y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso,  
 seguida por una polimerización por radicales en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en  
 la primera etapa, de

- 30 (A2) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,  
 (B2) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,  
 (C2) opcionalmente al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,  
 (D2) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo  
 35 constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,  
 (E2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 (F2) opcionalmente al menos un reticulante y  
 40 (G2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-  
 il)-etilico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de  
 acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida  
 (DAAM) y diacetonaacrilamida,  
 (H2) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y  
 (I2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 45 seguida opcionalmente por una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales de al menos un  
 monómero,  
 siendo la cantidad del al menos un emulsionante opcional del 0 al 3,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de  
 los monómeros que pueden polimerizarse por radicales dosificados en todas las etapas en la polimerización por  
 radicales,  
 50 con la condición de que
- la relación en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) con respecto a la suma de los  
 monómeros de las etapas subsiguientes (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,
  - el producto obtenido de la última etapa presente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm,
  - el índice de acidez del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de acidez del producto de la  
 55 primera etapa y
  - el índice de hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de hidroxilo del producto de la  
 primera etapa.

2. Masa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el monómero (A2) se selecciona

del grupo constituido por metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo.

3. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero (B2) se selecciona del grupo constituido por estireno y  $\alpha$ -metilestireno.
- 5 4. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero (C1) se selecciona del grupo constituido por éster 2-hidroxietilílico del ácido (met)acrílico, éster 2-hidroxipropílico del ácido (met)acrílico y éster 3-hidroxipropílico del ácido (met)acrílico.
5. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** está presente un monómero (G1) y a este respecto se trata de diacetonaacrilamida.
- 10 6. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en el caso del emulsionante se trata de un emulsionante iónico, preferentemente de un emulsionante aniónico.
7. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** presenta una temperatura mínima de formación de película no superior a 5 °C.
- 15 8. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizada porque** el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de 40 a 150 °C y el producto obtenido de la segunda etapa presenta una temperatura de transición vítrea inferior en al menos 40 °C.
9. Masa de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C y el producto obtenido de la segunda etapa presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C.
- 20 10. Procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza una polimerización en emulsión de al menos dos etapas, en la que en una primera etapa se realiza la reacción de
- (A1) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,  
 (B1) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,  
 25 (C1) al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,  
 (D1) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,  
 30 (E1) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,  
 (F1) opcionalmente al menos un reticulante,  
 (G1) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etilílico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida  
 35 (DAAM) y diacetonaacrilamida,  
 (H1) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y  
 (I1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,
- en presencia de al menos un iniciador y opcionalmente en presencia de al menos un emulsionante así como opcionalmente en presencia de al menos un regulador,  
 40 con la condición de que el copolímero obtenido de la primera etapa presente
- un índice de acidez de no más de 10 mg de KOH/g de polímero,
  - un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg de KOH/g de polímero,
  - un tamaño de partícula de 20 a 300, preferentemente de 30 a 200 nm y
  - un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol,
- 45 y la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso, seguida por una polimerización por radicales en una etapa subsiguiente, en presencia del copolímero producido en la primera etapa, de
- (A2) al menos un éster alquílico de ácido (met)acrílico,  
 50 (B2) opcionalmente al menos un compuesto aromático de vinilo con hasta 20 átomos de C,  
 (C2) opcionalmente al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,  
 (D2) opcionalmente al menos un compuesto que puede polimerizarse por radicales seleccionado del grupo constituido por nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos 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,  
 55 (E2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

(F2) opcionalmente al menos un reticulante y

(G2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por éster 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etílico del ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,

5

(H2) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y un grupo epóxido y

(I2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado,

seguida opcionalmente por una o varias etapas adicionales de una polimerización por radicales de al menos un monómero,

10 siendo la cantidad del al menos un emulsionante opcional del 0 al 3,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que pueden polimerizarse por radicales dosificados en todas las etapas en la polimerización por radicales,

con la condición de que

15

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

- el producto obtenido de la última etapa presente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm,

- el índice de acidez del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de acidez del producto de la primera etapa y

20

- el índice de hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de hidroxilo del producto de la primera etapa.

11. Uso de masas de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8 para recubrimientos de uno o dos componentes de plástico, madera, papel y metal.

12. Uso de masas de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9 como adhesivo.