

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 288**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/10** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010 E 10736664 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2456797**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polimerizado y su empleo como agente ligante para el revestimiento de capas de fondo**

30 Prioridad:

**22.07.2009 EP 09166119**

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

**22.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF;  
TIARKS, FRANCA y  
TUCHBREITER, ARNO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 439 288 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 acuosas de polimerizado y su empleo como agente ligante para el revestimiento de capas de fondo

5 Son objetivo de la presente invención dispersiones acuosas finamente divididas de polimerizado que forman película a bajas temperaturas, exhiben una buena estabilidad al bloqueo en una formulación también a temperaturas elevadas y muestran una baja tendencia a formar espuma, métodos para su producción así como su empleo como agente ligante para el revestimiento de capas de fondo.

10 Las dispersiones acuosas de polimerizado son conocidas en general. En ello, son sistemas fluidos que se encuentran localizados en distribución dispersa como fase dispersa en el medio dispersante acuoso como nudos de polimerizado, las denominadas matrices de polímeros o partículas de polimerizado, consistentes en varias cadenas de polimerizado entrelazadas unas a otras. El diámetro promedio de las partículas de polimerizado esta frecuentemente en el rango de 10 a 1000 nm, en particular en el rango de 30 a 300 nm. Las dispersiones acuosas de polimerizado se emplean en una multiplicidad de aplicaciones industriales como agente ligante.

15 Si se emplean como agente ligante para revestimientos de capas de fondo, uno los requerimientos importantes para tales revestimientos es que ellas posean una cierta dureza y con ello exhiban una buena estabilidad a los rasguños y al bloqueo. Por razones ecológicas se pretende la formación de película del agente ligantes en el rango de 0 a 40°C, de modo que no se requiere o se requieren sólo pequeñas cantidades de un agente auxiliar de formación de película. Otro requerimiento es una elevada capacidad para formar partículas pequeñas. Ésta hace posible la producción de barnices acuosos transparentes y una buena penetración del barniz en la capa de fondo, en particular cuando el sustrato que va a ser revestido es madera.

20 A partir de la EP-B 0 710 680 se conoce que pueden producirse dispersiones de polimerizado mediante polimerización de varias etapas en emulsión, las cuales exhiben una baja temperatura de formación mínima de película (MFT) y forman películas con elevada estabilidad al bloqueo. Tales dispersiones de polimerizado tienen un diámetro promedio de partícula de polimerizado de < 100 nm. Sin embargo, la capacidad para formar partículas pequeñas no es suficiente en la mayoría de los casos para formular con ellas en el estado húmedo barnices transparentes deseados por el revestimiento de madera. En el estado seco los barnices de madera son revestimientos de madera transparentes o semitransparentes. Ellos contienen pigmentos transparentes (por ejemplo óxido de hierro ultrafino transparente) en cantidades tan pequeños que aún puede reconocerse la estructura de la madera.

30 Si debiera ajustarse de modo focalizado el tamaño de partícula de las partículas de polimerizado que van a ser producidas por medio de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, entonces por regla general se emplea una denominada semilla de polímero, la cual fue producida bien sea por separado previamente con otros monómeros (semilla externa de polímero) o que fueron generadas "in situ" mediante polimerización parcial de los monómeros que van a ser polimerizados. En particular en la producción de dispersiones de polimerizado finamente divididas se emplea preferiblemente ésta semilla de polímero "in situ".

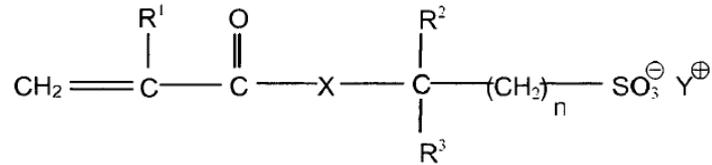
35 La producción de una dispersión acuosa de polimerizado empleando una semilla de polímero "in situ" es familiar para los expertos (ver por ejemplo DE-A 196 09 509, EP-A 690882, EP-A 710 680, EP-A 1 125 949, EP-A 1 294 816, EP-A 1 614 732, WO-A 03/29300) y ocurre por regla general de modo que antes de la verdadera polimerización por emulsión, se coloca en el medio acuoso de polimerización una pequeña cantidad parcial de la mezcla de monómero empleada para la polimerización en emulsión y se hace la polimerización por radicales libres en presencia de una cantidad grande de emulsificante. En caso de que en particular se requieran dispersiones finamente divididas de polimerizado, se necesita una cantidad particularmente grande de emulsificante. Las dispersiones de polimerizado mediante ello muy ricas en emulsificante tienden a una fuerte formación de espuma.

45 De allí que fue objetivo de la presente invención producir un agente ligante en forma de una dispersión acuosa de polimerizado finamente dividido, con un diámetro promedio de partícula de  $\leq 60$  nm, con bajas cantidades de emulsificante (< 2 partes en peso por 100 partes en peso de cantidad total de monómero), bajo MFT, en el rango de 0 - 20°C, y buena estabilidad al bloqueo. Con estas dispersiones de polimerizado debería ser posible producir en el estado húmedo barnices transparentes.

De modo sorprendente se logró el objetivo mediante dispersiones acuosas de polimerizado que son obtenibles produciendo primero una semilla "in situ", que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, en lo cual en un medio acuoso de polimerización se coloca primero solamente

50 0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del por lo menos un monómero A y/o B así como

0,1 a 10 % en peso de un monómero hidrófilo con la fórmula general



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

n = 0 a 2

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo metilo

X = oxígeno o el grupo imino (NH), y

Y = hidrógeno, metal alcalino o amonio

(mezcla de monómero I), y se realiza la polimerización en presencia de por lo menos un emulsificante y un iniciador por radicales (etapa de polimerización 1),

10 de lo cual se hace la polimerización de un copolimerizado con una mezcla de monómero II (etapa de polimerización 2) que contiene

40 - 60 % en peso de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a 20°C

15 15 - 30 % en peso de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de 50°C

0,1 - 5 % en peso ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas grasas α,β- insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B

0 - 5 % en peso monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]

20 0 - 5 % en peso otros monómeros E etilénicamente insaturados

y en una tercera etapa de polimerización se polimeriza un copolimerizado con una mezcla de monómero III, que contiene

0 - 5 % en peso de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a 20°C

25 10 - 30 % en peso de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de 50°C

0,1 - 5 % en peso ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas α,β- insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B]

0 - 5 % en peso monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]

30 0 - 5 % en peso otros monómeros E etilénicamente insaturados.

donde la suma de las mezclas de monómeros I + II + III es en cada caso 100%.

Así mismo es objetivo de la presente invención un método para la producción de la dispersión acuosa de polimerizado, así como su empleo como agente ligante para revestimiento de capas de fondo, en particular su empleo en pinturas, en

particular revestimiento de madera, así como los polvos de polimerizado obtenibles de estas dispersiones acuosas de polimerizado, así como agentes de revestimiento que contienen la dispersión acuosa de polimerizado.

5 Según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol. 190, p. 1, igualdad 1), la temperatura de vidrio  $T_g$  significa el valor límite de temperatura de transición al vidrio al cual tiende ésta con el aumento del peso molecular; ésta es determinada según el método DSC (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, punto medio).

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) con buena aproximación para la temperatura de transición al vidrio de polimerizados mixtos como máximo débilmente entrelazados aplica:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

10 donde  $x^1, x^2, \dots, x^n$  significa la fracción de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  significa las temperaturas de transición al vidrio de los en cada caso polimerizados constituidos sólo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores  $T_g$  para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y por ejemplo listados en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperatura de transición al vidrio de homopolimerizados forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J.Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, New York 1989).

15 Son monómeros A) adecuados por ejemplo olefinas ramificadas y no ramificadas etilénicamente insaturadas  $C_3$ -  $C_{10}$ , alquilacrilatos  $C_1$ -  $C_{10}$ , alquilmetacrilatos, cicloalquil(met)acrilatos  $C_5$ -  $C_{10}$ , dialquilmaleinatos  $C_1$ - $C_{10}$  y/ o dialquifumaratos  $C_1$ - $C_{10}$ .

20 Preferiblemente se emplean aquellos monómeros A), cuyos homopolimerizados exhiben temperaturas de transición al vidrio por debajo de 0°C.

En particular se emplean preferiblemente como monómeros A) etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, sec-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato o 2-propilheptilacrilato.

25 Los homopolimerizados de los monómeros B) tienen una temperatura de transición al vidrio > 50° y preferiblemente > 80°. Se emplean por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o- o p- viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, así como alquilésteres- o cicloalquilésteres ( $C_1$ -  $C_4$ ) del ácido metacrílico, por ejemplo metilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, isobornilmetacrilato y tert.- butilmetacrilato.

Los polimerizados de agente ligante acordes con la invención pueden contener como monómeros C) monómeros etilénicamente insaturados, que pueden formar grupos aniónicos. Estos grupos son preferiblemente carboxilato, fosfonato o sulfonat.

30 Son monómeros C) preferidos ácidos alquil- o arilsulfónicos monoetilénicamente insaturados como ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, 2- sulfoetil (met) acrilato, sulfopropil (met) acrilato, ácidos fosfónicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, sulfoetilacrilato, sulfoetilmetacrilato, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato, ácido 2- hidroxil- 3- acriloxipropilsulfónico, ácido 2- hidroxil- 3- metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2- acrilamido- 2- metilpropanosulfónico, ácidos estirenosulfónicos y sus derivados, como por ejemplo ácido estireno- 4- sulfónico y ácido estireno- 3- sulfónico, así como las sales, en particular las sales de metales alcalinotérreos o alcalinos de los ácidos previamente mencionados, como por ejemplo estireno- 3- sulfonato de sodio y estireno=4- sulfonato de sodio, así como ácidos carboxílicos  $C_3$ - $C_6$   $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, ácidos dicarboxílicos  $C_4$ - $C_8$   $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados o sus anhídridos como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico y anhídrido itacónico así como las sales de metales alcalinos o de amonio de los monómeros mencionados, en particular sus sales de sodio.

45 Además pueden emplearse como monómeros C) las amidas y los hidroxialquilésteres de los ácidos carboxílicos  $C_3$ - $C_6$   $\alpha$ , $\beta$ -insaturados, de modo particularmente preferido acrilamida, metacrilamida, 2-hidroxietilacrilato, 2- hidroxietilmetacrilato, 2- hidroxipropil (met)acrilato o 1, 4- butanodiolmonoacrilato. Los monómeros C) pueden ser empleados individualmente o también en combinaciones de por ejemplo ácidos y amidas.

Son monómeros D) adecuados N-vinilpirrolidona, N- (2- metacrililoiloxietil) etilenurea, N- (2- acrililoiloxietil)-etilenurea, 2- acetoacetoxietilacrilato, 2-acetoacetoxietilmetacrilato, diacetonaacrilamida.

Aparte de los monómeros A), B), C) y D) mencionados, los polimerizados de agente ligante acordes con la invención pueden contener también otros monómeros E), para otorgar a las respectivas masas de revestimiento una elevada

fortaleza. Estos monómeros exhiben normalmente por lo menos un grupo epoxi o por lo menos dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados.

5 Son ejemplos de monómeros E monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. En ello son particularmente ventajosos los di-ésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ - monoetilénicamente insaturados en los cuales se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos dobles enlaces no conjugados etilénicamente insaturados los alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1, 2-propilenglicoldiacrilato, 1, 3-propilenglicoldiacrilato, 1, 3-butilenglicoldiacrilato, 1, 4-butilenglicoldiacrilatos, 1, 6-hexanglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1, 2-propilenglicoldimetacrilato, 1, 3-propilenglicoldimetacrilato, 1, 3-butilenglicoldimetacrilato, 1, 4-butilenglicoldimetacrilato, 1, 6-hexandiglicoldimetacrilato así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato. Son también otros ejemplos de tales monómeros los monómeros que contienen grupos siloxano, como los viniltrialcoxisilanos, por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltriatoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxialquiltrialcoxisilanos, por ejemplo (met)acriloxietiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano.

15 Los mencionados monómeros E) pueden ser empleados en cantidades de 0,05 a 1, preferiblemente 0,05 a 0,5 partes en peso, referidas 100 partes en peso de monómeros A) más B).

20 De acuerdo con la invención en el marco de presente método se emplean agentes dispersantes, que mantienen distribuido en el medio acuoso de manera dispersa tanto las gotitas de monómero como también las partículas formadas de polimerizado, y de este modo garantizan la estabilidad de la dispersión acuosa generada de polimerizado. Como agentes dispersantes entran en consideración tanto los coloides protectores como también emulsificantes empleados comúnmente para la ejecución de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres.

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

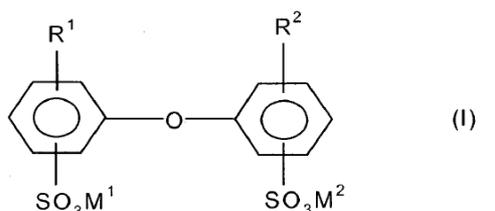
30 Evidentemente pueden emplearse también mezclas de coloides protectores y/o emulsificantes. Frecuentemente se emplean como agente dispersante exclusivamente emulsificantes, cuyo peso molecular relativo está, a diferencia de los coloides protectores, comúnmente por debajo de 1000. Ellos pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del empleo de mezclas de sustancias superficialmente activas, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles, lo cual en caso de duda tiene que ser comprobado mediante pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles mutuamente y con emulsificantes no iónicos. Lo mismo aplica también para emulsificantes catiónicos, mientras que mayormente los emulsificantes aniónicos y catiónicos no son mutuamente compatibles. En Houben- Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/ 1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg- Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208 se encuentra un resumen de emulsificantes adecuados.

Sin embargo, de acuerdo con la invención se emplean como agentes dispersantes en particular emulsificantes.

40 Son emulsificantes no iónicos convencionales por ejemplo mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 80; radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). Son ejemplos para esto las marcas Lutensol® A (etoxilatos de alcoholes grasos C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>, grado EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (etoxilatos de oxoalcoholes C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>, grado EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (etoxilatos de alcoholes grasos C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>, grado EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (etoxilatos de oxoalcoholes C<sub>10</sub>, grado EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (etoxilatos de oxoalcoholes C<sub>13</sub>, grado EO: 3 a 20) de la compañía BASF SE.

Son emulsificantes aniónicos comunes por ejemplo sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

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



donde  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de H o alquilo  $C_4$  a  $C_{24}$  y no son simultáneamente átomos de H, y  $M^1$  y  $M^2$  pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula general (I)  $R^1$  y  $R^2$  significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, donde  $R^1$  y  $R^2$  no son ambos simultáneamente átomos de H.  $M^1$  y  $M^2$  son preferiblemente sodio, potasio o amonio, donde se prefiere particularmente sodio. Son particularmente ventajosos compuestos (I), en los cuales  $M^1$  y  $M^2$  son sodio,  $R^1$  es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y  $R^2$  es un átomo H o  $R^1$ . Frecuentemente se emplean mezclas industriales, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto con un grupo alquilo, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos (I) son conocidos en general, por ejemplo a partir de USA 4269749, y obtenibles en el comercio.

Por lo general son emulsificantes adecuados con cationes activos las sales primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias de amonio, alcanolamónio, piridinio, imidazolinio, oxazolinio, morfolinio, tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que exhiben un radical alquilo  $C_6$  a  $C_{18}$ , -alquilarilo o heterocíclico. Por ejemplo se mencionan dodecilaamonioacetato o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los diferentes parafinatos de 2- (N, N, N-trimetilamonio)etilo, N-cetilpiridíniosulfato, N- laurilpiridíniosulfato así como N-cetil-N, N, N- trimetilamoniosulfato, N- dodecil- N, N, N- trimetilamoniosulfato, N-octil- N, N, N- trimetilamoniosulfato, N, N-diestearil-N, N-dimetilamoniosulfato así como el surfactante gemelo N, N'- (laurildimetil) etilendiamindsulfato, alquil- N- metilamoniosulfato etoxilado de grasa de sebo y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol® AC de la compañía BASF AG, aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno). En H. Stache, Tensid- Taschenbuch, editorial Carl- Hanser, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989 se encuentran otros numerosos ejemplos. Es favorable cuando los grupos aniónicos contrarios son tan poco nucleófilos como sea posible, como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, como por ejemplo acetato, trifluoracetato, tricloracetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, como por ejemplo metilsulfonato, trifluormetilsulfonato y para- toluenosulfonato, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis (pentafluorofenil)borato, tetrakis [bis (3, 5- trifluorometil) fenil] borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

Los emulsificantes empleados preferiblemente como agentes dispersantes son empleados ventajosamente en una cantidad total  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso, preferiblemente  $\geq 0,1$  y  $\leq 5$  % en peso, en particular  $\geq 0,5$  y  $\leq 4$  % en peso, referido en cada caso a la cantidad total de monómeros.

La cantidad total de los coloides protectores empleados como agentes dispersantes adicionalmente o en lugar de los emulsificantes es a menudo de  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso y frecuentemente  $\geq 0,2$  y  $\leq 7$  % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de monómeros.

Sin embargo se emplean preferiblemente como agente dispersante emulsificantes aniónicos y/o no iónicos y en particular se emplean preferiblemente emulsificantes aniónicos.

De acuerdo con la invención, en la etapa de polimerización 1 se coloca por lo menos una cantidad parcial del agente dispersante en el medio acuoso de polimerización conjuntamente con la cantidad parcial de los monómeros A y/o B así como el compuesto de la fórmula general I y se dosifica de manera discontinua la dado el caso cantidad restante del medio acuoso de polimerización en las etapas de polimerización 2 y 3, en una o varias porciones, o continuamente con corrientes de cantidades invariables o cambiantes, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómero, que contiene la cantidad total de los monómeros A y la cantidad restante de los monómeros B. En ello en la etapa de polimerización 1 se elige la cantidad de agente dispersante, en particular del emulsificante, de modo que ella es  $\geq 2$  mmol, preferiblemente  $\geq 5$  mmol por 10 g de monómeros A y/o B.

La activación de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres ocurre por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres (iniciador de radicales). En ello en principio pueden tanto peróxidos como también compuestos azo. Evidentemente entran en consideración también sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden emplearse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono- o di-metales alcalinos- o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales o peróxidos inorgánicos de mono- y di- sodio, -potasio o amonio, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.- butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, así como dialquil- o diarilperóxidos, como di- tert.- butil- o di-cumilperóxido. Como compuestos azo encuentran aplicación esencialmente 2, 2'- azobis (isobutironitrilo) , 2, 2'- azobis (2, 4- dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2, 2'- azobis

(amidinopropil) (AIBA, corresponde a V- 50 de Wako Chemicals). Como agentes de oxidación para sistemas de iniciador redox entran en consideración esencialmente los peróxidos arriba mencionados. Como correspondientes agentes reductores pueden emplearse compuestos de azufre con bajos estados de oxidación, como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de sodio y/o potasio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de sodio y/o potasio, metabisulfitos de metales alcalinos, por ejemplo metabisulfito de sodio y/o potasio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de sodio y/o potasio, sales de metales alcalinos, especialmente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro (II), amoniosulfato de hierro (II), fosfato de hierro (II), enodiolos, como ácido dihidroximaleico, benzoina y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general la cantidad del iniciador por radicales empleada, referida a la cantidad total de monómero, es de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 1,5 % en peso.

De acuerdo con la invención, antes de iniciar la reacción de polimerización puede colocarse en el medio acuoso de polimerización previamente en la etapa de polimerización 1 la cantidad total de iniciador por radicales. También es posible dado el caso colocar previamente en la etapa de polimerización 1 solamente una cantidad parcial del iniciador por radicales en el medio acuoso de polimerización antes de iniciar la reacción de polimerización y entonces añadir bajo condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales libres acorde con la invención en la etapa de polimerización 1, etapas de polimerización 2 y 3 la cantidad total o bien la, dado el caso, cantidad residual remanente de acuerdo con el consumo, de manera discontinua en una o varias porciones o continuamente con flujos de cantidades invariables o variables.

Se entiende por inicio de la reacción de polimerización el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el medio acuoso de polimerización después de la formación de radicales del iniciador por radicales. En ello, el inicio de la reacción de polimerización puede ocurrir por adición del iniciador por radicales al medio acuoso de polimerización en el recipiente de polimerización bajo condiciones de polimerización. También es posible que una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador por radicales libres sea añadida al medio acuoso de polimerización que contiene los monómeros A y/o B colocados previamente, en el recipiente de polimerización en la etapa 1 de polimerización bajo condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo a baja temperatura y después ajustar las condiciones de polimerización en el medio acuoso de polimerización. En ello, se entienden en general por condiciones de polimerización las temperaturas y presiones, bajo las cuales transcurre con suficiente velocidad de polimerización la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres. En particular ellas dependen del iniciador por radicales empleado. De modo ventajoso se elige el tipo y cantidad de iniciador por radicales, temperatura de polimerización y presión de polimerización, de modo que siempre están disponibles suficientes radicales de inicio, para iniciar o bien mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa acorde con la invención entra en consideración el rango total de 0 a 170 °C. En ello, se aplican por regla general temperaturas de 50 a 120 °C, a menudo 60 a 110 °C y frecuente que 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres acorde con la invención puede ser ejecutada a una presión inferior, igual o superior a 1 atm (presión atmosférica), de modo que la temperatura de polimerización supere 100 °C y puede ser hasta de 170 °C. Preferiblemente se hace la polimerización bajo presión elevada para monómeros fácilmente volátiles, como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo. En ello, la presión puede tomar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absoluta) o aún superiores. Si se ejecutan polimerizaciones en emulsión bajo presión reducida, se ajustan presiones de 950 mbar, a menudo de 900 mbar y frecuentemente 850 mbar (absoluto). De modo ventajoso se ejecuta la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres acorde con la invención a 1 atm bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte, como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

El medio acuoso de reacción puede incluir en principio también cantidades subordinadas ( $\leq 5$  % en peso) de los solventes orgánicos solubles, como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona etc. Sin embargo el método acorde con la invención es ejecutado preferiblemente en ausencia de tales solventes.

Aparte de los componentes previamente mencionados pueden emplearse en el método acorde con la invención de modo opcional también compuestos que transfieren radicales de cadena, para reducir o bien controlar el peso molecular de los polimerizados disponibles por la polimerización. En ello pueden emplearse esencialmente compuestos alifáticos y/ o aralifáticos de halógenos, como por ejemplo cloruro de n- butilo, bromuro de n- butilo, yoduro de n- butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromoformo, bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos, como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo etanotiol, n- propanotiol, 2- propanotiol, n- butanotiol, 2- butanotiol, 2- metil- 2- propanotiol, n-pentanotiol, 2- pentanotiol, 3- pentanotiol, 2- metil- 2- butanotiol, 3- metil- 2- butanotiol, n- hexanotiol, 2- hexanotiol, 3- hexanotiol, 2- metil- 2- pentanotiol, 3- metil- 2- pentanotiol, 4- metil- 2- pentanotiol, 2- metil- 3- pentanotiol, 3- metil- 3- pentanotiol, 2- etilbutanotiol, 2- etil- 2- butanotiol, n- heptanotiol y sus compuestos isómeros, n- octanotiol y sus compuestos isómeros, n- nonanotiol y sus compuestos isómeros, n- decanotiol y sus compuestos isómeros, n- undecanotiol y sus compuestos isómeros, n-dodecanotiol y sus compuestos isómeros, n- tridecanotiol y sus compuestos isómeros, tioles sustituidos, como por ejemplo 2- hidroxietanotiol, tioles aromáticos, como bencenotiol, orto-, meta-, o para- metilbencenotiol,

así como todos los otros compuestos de azufre descritos en el Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, como acetaldehído, propionaldehído y/ o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que pueden ser sustraídos fácilmente, como por ejemplo tolueno. También es posible emplear mezclas que no interfieren con los compuestos previamente mencionados que transfieren radicales de cadena.

La cantidad total empleada opcionalmente en el método acorde con la invención de compuestos que transfieren radicales de cadena, referida a la cantidad total de monómeros está por regla general en  $\leq 5\%$  en peso, a menudo en  $\leq 3\%$  en peso y frecuentemente en  $\leq 1\%$  en peso.

Frecuentemente es conveniente cuando en la etapa de polimerización 1 se alimenta una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere radicales de cadena empleado opcionalmente, al medio acuoso de polimerización antes de iniciar la polimerización en emulsión por radicales libres. Sin embargo es en particular conveniente cuando en las etapas de polimerización 2 y/o 3 se alimenta una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere radicales de cadena empleado opcionalmente al medio acuoso de polimerización conjuntamente con los monómeros A y monómeros B.

Es esencial para la polimerización que en el medio acuoso de polimerización en la etapa de polimerización 1 se coloque previamente primero tan sólo 0,1 a 10 % en peso, de modo ventajoso  $\geq 1$  y  $\leq 8\%$  en peso y en particular de modo ventajoso  $\geq 2$  y  $\leq 6\%$  en peso de la cantidad total del por lo menos un monómeros A y/o B y se realice la polimerización, y después de ello a continuación en las etapas de polimerización 2 y 3 se agreguen las cantidades restantes del por lo menos un monómero A así como del por lo menos un monómero B, al medio acuoso de polimerización bajo condiciones de polimerización, y se realice la polimerización.

En ello, la dosificación de las cantidades restantes del monómero A y del monómero B puede ocurrir en las etapas de polimerización 2 y 3 de modo discontinuo en una o varias porciones o de modo continuo con corrientes de masa invariables o variables. Preferiblemente la dosificación de los monómeros A y B ocurre de modo continuo con cantidades de masa invariables. También pueden dosificarse las cantidades restantes del monómero A y del monómero B en corrientes individuales separadas o como mezclas de monómeros. Preferiblemente la dosificación de las cantidades restantes del monómero A y del monómero B ocurre como mezcla de monómeros, en particular de modo ventajoso en forma de una emulsión acuosa de monómeros. Es esencial que de acuerdo con la invención debieran incluirse también variantes del método en las cuales en las etapas de polimerización 2 y 3 cambian las mezclas de los respectivos monómero A y/o monómero B, por ejemplo en un modo de operación en gradiente o en etapas familiar para los expertos. De modo ventajoso ocurre la adición del monómero A y/o del monómero B en las etapas de polimerización 2 y 3 frecuentemente según el modo de operación de gradiente o de etapas y en particular de modo ventajoso según el modo de operar en etapas.

Con particular ventaja ocurre el método acorde con la invención de modo que el monómero A y/o B reacciona en la etapa de polimerización 1 o bien los monómeros A y B en la etapa de polimerización 2 y 3 hasta un rendimiento de  $\geq 95\%$  en peso, ventajosamente  $\geq 98\%$  en peso y en particular ventajosamente  $\geq 99\%$  en peso. Frecuentemente es ventajoso cuando la dispersión acuosa de polimerizado obtenida después de terminar las etapas de polimerización 2 y 3 es sometida a un tratamiento posterior para reducir el contenido de monómero residual.

En ello, el tratamiento posterior ocurre bien sea por vía química, por ejemplo completando la reacción de polimerización mediante el empleo de un sistema efectivo de iniciadores por radicales (denominada post-polimerización) y/o por vía física, por ejemplo mediante arrastre con vapor de la dispersión acuosa de polimerizado con vapor de agua o gas inerte. Los correspondientes métodos químicos y/o físicos son familiares para los expertos [ver por ejemplo EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y 198 47 115]. En ello la combinación de post-tratamiento químico y físico, ofrece como ventaja que la parte de los monómeros etilénicamente insaturados que no reaccionaron, también se eliminan de la dispersión acuosa de polimerizado aún otros componentes orgánicos fácilmente volátiles que interfieren (los denominados VOCs [compuestos orgánicos volátiles]).

Las dispersiones acuosas de polimerizado disponibles según el método acorde con la invención exhiben partículas de polimerizado, que tienen un tamaño promedio ponderado de partícula  $D_w$  en el rango  $\geq 10$  y  $\leq 500$  nm, preferiblemente  $\geq 20$  y  $\leq 200$  nm y en particular preferiblemente  $> 30$  nm a  $\leq 60$  nm. La determinación del tamaño promedio ponderado de partícula es conocida por los expertos y ocurre por ejemplo por el método de la ultracentrífuga analítica. En este escrito, se entiende por tamaño promedio ponderado de partícula el valor  $D_{w50}$  promedio ponderado determinado según el método de la ultracentrífuga analítica (ver para ello S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight- Cell- AUC- Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Las dispersiones acuosas de polimerizado disponibles según el método acorde con la invención con diámetros promedio ponderado de partícula  $D_w \leq 60$  nm exhiben una sorprendentemente buena estabilidad al bloqueo y de allí que son

particularmente adecuadas como agentes ligantes para el revestimiento de capas de fondo, en particular en formulaciones acuosas transparentes para revestimientos de madera.

5 Para esto se muestran frecuentes ventajas como bajo requerimiento de espesante para el ajuste de una determinada viscosidad así como buen y profundo coloreado en el empleo de pigmentos colorantes, buen poder de penetración de la formulación en la superficie de la madera o buen "potenciamiento del grano" del grano de madera. Además las dispersiones acuosas de polimerizado acordes con la invención exhiben una capacidad mejorada de filtración en comparación con las correspondientes dispersiones acuosas de polimerizado no acordes con la invención.

10 Además, a partir de las dispersiones acuosas de polimerizado acordes con la invención, se puede disponer de modo sencillo (por ejemplo liofilización o secado por atomización) de los correspondientes polvos de polimerizado. Estos polvos de polimerizado disponibles de acuerdo con la invención se emplean así mismo como componentes en la producción de adhesivos, agentes de sellado, limpiadores para plástico, masas para estucar papel, telas no tejidas, agentes para pintura y agentes para revestimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de agentes ligantes minerales.

Las dispersiones acuosas de polímeros exhiben comúnmente un contenido de materia sólida de 20 a 70 % en peso, preferiblemente 40 a 65 % en peso.

15 La dispersión acuosa de polímeros así obtenida puede ser empleada como tal o mezclada con otros polímeros, que por regla general forman película, como mezcla de agentes ligantes en agentes acuosos de revestimiento, como mezclas colorantes o mezclas de laca.

20 Evidentemente las dispersiones acuosas de polímeros acordes con la invención disponibles según el método acorde con la invención pueden ser empleadas también como componente en la producción de adhesivos, agentes de sellado, limpiadores para plástico, masas para estucar papel, telas no tejidas, y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de agentes ligantes minerales.

Otro objetivo de la invención es un agente de revestimiento en forma de una mezcla acuosa, que contiene por lo menos una dispersión de polimerizado, como se definió previamente.

25 Las mezclas de agentes ligantes acordes con la invención se usan preferiblemente en agentes acuosos para pintura. Estos agentes para pintura están presentes por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (lacas claras) o un sistema pigmentado. La fracción de pigmento puede ser descrita mediante la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la relación de volumen de pigmentos ( $V_P$ ) y materiales de relleno ( $V_F$ ) al volumen total consistente en el volumen de agente ligante ( $V_B$ ), pigmentos y materiales de relleno de una película seca de revestimiento, en porcentaje:  $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ . Los agentes para pintura se clasifican mediante el PVK por ejemplo como sigue:

30	color interior con elevado relleno, estable al lavado, blanco/opaco	aprox. 85
	color interior, resistente a la fricción, blanco/opaco	aprox. 80
	color semibrillante, opaco sedoso	aprox. 35
	color semibrillante, brillante sedoso	aprox. 25
	color altamente brillante	aprox. 15-25
35	color para fachada externa, blanco	aprox. 45-55
	laca clara	0

Otro objetivo de la invención es un agente para revestimiento en forma de una mezcla acuosa que contiene

- por lo menos una dispersión de polimerizado acorde con la invención, como se definió previamente,

- dado el caso por lo menos un relleno inorgánico y/o por lo menos un pigmento inorgánico,

40 - dado el caso por lo menos un agente auxiliar común, y

- agua.

Los agentes de revestimiento acordes con la invención en forma de una mezcla acuosa se usan preferiblemente como agentes para pintura. Una forma preferida de operar son los agentes para pintura en forma de una laca clara. Otra forma de operar son agentes para pintura en forma de un color en dispersión.

5 Las dispersiones de polímeros acordes con la invención son adecuadas de modo particularmente preferido como agentes ligantes para la producción de agentes para pintura para revestimientos de madera.

10 Son por ejemplo pigmentos adecuados los pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio, preferiblemente la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litopon (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxido de hierro, hollín, grafito, cromato de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro manganeso, negro antimonio, violeta de manganeso, azul París o verde Schweinfurt. Aparte de los pigmentos inorgánicos, los colorantes en dispersión acordes con la invención pueden contener también pigmentos colorantes orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón van Dyke, rojo toluidina, rojo para, amarillo Hanse, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y metales complejos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con bolsas de aire para incrementar la dispersión de la luz, como las dispersiones Ropaque®. Además son adecuadas las marcas Luconil® de la compañía BASF SE, como por ejemplo el amarillo Lyconil®.

20 Son por ejemplo materiales adecuados de relleno aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En agentes para pintura se prefieren materiales de relleno naturales finamente divididos. Los materiales de relleno pueden ser empleados como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica, en particular se han probado mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Por regla general los agentes brillantes para pintura exhiben sólo bajas cantidades de materiales de relleno muy finamente divididos o no contienen materiales de relleno.

25 Pueden emplearse también materiales de relleno finamente divididos para aumentar el poder de cobertura y/o para economizar pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cobertura del tono de color y de la profundidad de color se emplean preferiblemente mezclas de pigmentos coloreados y materiales de relleno.

Aparte de las dispersiones de polímeros, el agente de revestimiento acorde con la invención (agente acuoso para pintura) puede contener dado el caso polímeros adicionales que forman película, pigmentos y otras sustancias auxiliares.

30 Entre los agentes auxiliares comunes se cuentan, aparte de los emulsificantes empleados para la polimerización, agentes humectantes o agentes dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y amonio de copolímeros de ácido acrílico o de anhídrido maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxietano- 1, 1- difosfonato de sodio así como sales del ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

35 Otros agentes auxiliares adecuados son auxiliares de fluidez, antiespumantes, biocidas y espesantes. Por ejemplo son espesantes adecuados los espesantes de asociación, como espesantes de poliuretano. Preferiblemente la cantidad del espesante es inferior a 1 % en peso, de modo particularmente preferido inferior a 0,6 % en peso del espesante, referido al contenido de materia sólida del agente para pintura.

40 La producción del agente para pintura acorde con la invención ocurre de manera conocida mediante mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla comunes para el efecto. Se ha probado preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de los pigmentos, agua y dado el caso los agentes auxiliares, y justo a continuación mezclar el agente ligante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o bien la dispersión de pigmento.

Por regla general el agente para pintura acorde con la invención contiene 30 a 75 % en peso y preferiblemente 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Por ellos se entienden todos los componentes de la preparación, que no son agua, pero son por lo menos la cantidad total de agente ligante, pigmento y agente auxiliar, referida al contenido de materia sólida del agente para pintura. Los componentes volátiles son predominantemente agua.

45 El agente para pintura acorde con la invención puede ser aplicado de la manera común sobre sustratos, por ejemplo por esparcimiento, atomización, inmersión, aplicación como rodillo, racleado, etc.

50 Se emplean preferiblemente como agentes para pintura en construcciones, es decir para el revestimiento de edificios o partes de edificios. En ello pueden ser capas minerales de fondo como revoques, placas de yeso o de cartón con yeso, mampostería u hormigón, madera, materiales a base de madera, metal o papel, por ejemplo papeles de colgadura o plástico, por ejemplo PVC, preferiblemente es madera.

Los agentes para pintura acordes con la invención se distinguen por fácil manipulación y buenas propiedades de trabajo. Los agentes para pintura son pobres en contaminantes. Ellos tienen buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adhesión en húmedo, y buena estabilidad al bloqueo, una buena capacidad de cobertura y en la aplicación muestran un buen corrimiento. El equipo de trabajo empleado se limpia fácilmente con agua.

- 5 La invención debería ser ilustrada mediante los siguientes ejemplos que no son limitantes.

### Ejemplos

#### a) Producción de dispersiones acuosas de polimerizado

- 10 Se determinó en general el contenido de materia sólida, en lo cual se secó una cantidad definida de la dispersión acuosa de polimerizado (aproximadamente 1 g) en una cápsula de aluminio con un diámetro interior de aproximadamente 5 cm a 140 °C en un horno de secado hasta obtener peso constante. Se ejecutaron dos mediciones separadas. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor promedio de cada uno de los dos resultados de medición.

- 15 Se determinó en general la transparencia a la luz (LD) a través de una muestra de la dispersión acuosa de polimerizado, diluida con agua desmineralizada hasta un contenido de materia sólida de polimerizado de 40 % en peso, por medio del espectrofotómetro DR/2010 de la compañía Hach, Alemania. Se mide respecto al agua a la cual se asigna un valor LD de 100 %. La determinación de la temperatura mínima de formación de película (MFT) ocurrió siguiendo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), p. 17. Como equipo de medición sirvió un banco de formación de película (placa metálica, a la cual se aplica un gradiente de temperatura). La formación de película ocurrió en un espesor de capa húmeda de 1 mm. Como temperatura mínima de formación de película se indica la temperatura en la cual la película comienza a romperse.

#### 20 Ejemplo 1 (B1)

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

559,0 g            agua desionizada y

66,7 g            una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 25 y se calentó bajo agitación a 87 °C. Cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron 50 g de metilmetacrilato y 10 g de una solución acuosa al 50 % en peso de la sal de sodio del ácido acrilamido- 2- metilpropanosulfónico<sup>a)</sup> y se realizó de polimerización es durante medio minuto. A continuación y manteniendo la temperatura se añadieron 2,9 g de Adición 3 y se realizó la emulsificación por 5 minutos. A continuación se dosificaron de modo continuo y simultáneamente con el inicio de la Adición 1 dentro de un periodo de 120 minutos y de modo paralelo a ello, la cantidad restante de Adición 3 dentro de un periodo de 180 minutos con flujos invariables de masa. Al término de la Adición 1, después de un periodo de espera de 15 minutos, se inició la Adición 2 y dentro de un periodo de 45 minutos se la dosificó de modo continuo con corrientes de masa invariables.
- 30

Adición 1 (mezcla homogénea de):

411,9 g            agua desionizada

- 35 34,0 g            una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

492,0 g            n-butilacrilato

159,2 g            metilmetacrilato

8,4 g            una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

7,5 g            ácido metacrílico y

- 40 47,1 g            una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato<sup>b)</sup>

Adición 2 (mezcla homogénea de):

- 151,6 g      agua desionizada
- 12,0 g      una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
- 6,8 g      ácido metacrílico
- 30,1 g      una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato <sup>b)</sup> y
- 5    203,1 g      metilmetacrilato

Adición 3 (solución homogénea de):

- 26,6 g      agua desionizada y
- 2,0 g      peroxodisulfato de sodio

10    <sup>a)</sup> Lubrizol® 2405 de la compañía Cubrizol Deutschland GmbH

<sup>b)</sup> Plex® 6844-O de la compañía Röhm GmbH.

15    Después de terminar las Adiciones 2 y 3 se dejó completar la reacción en la mezcla de polimerización por otros 30 minutos a 87 °C. Después de ello y a continuación se dosificaron, iniciando simultáneamente, de modo continuo a la mezcla de polimerización mediante conducciones separadas de adición, 16 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 1,4 g de ácido ascórbico y 67 g de agua desionizada dentro de un periodo de 60 minutos con flujos de masa invariables.

A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se neutralizó con 8,4 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró sobre un filtro de 125 mm.

20    Se obtuvieron 2370 g de la dispersión acuosa de polimerizado con un contenido de materia sólida de 42,2 % en peso y un MFT de 11 °C.

La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada hasta un contenido de materia sólida de 40 % en peso exhibía una transparencia a la luz de 11 % y un diámetro promedio ponderado de partícula de 56 nm.

### Ejemplo de comparación 1 (VB1)

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

- 200,8 g      agua desionizada y
- 35,0 g      una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

30    y se calentó bajo agitación a 87 °C y cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron 29,8 g de Adición 1 y a continuación se añadieron manteniendo la temperatura 2,0 g de Adición 3 y se realizó la polimerización por 5 minutos. Después de ello se dosificaron de modo continuo simultáneamente con el inicio de la cantidad restante de Adición 1 dentro de un periodo de 120 minutos y de modo paralelo a ello, la cantidad restante de Adición 3 dentro de un periodo de 165 minutos con corrientes de masa invariables. Al término de la Adición 1 se inició la Adición 2 y se la dosificó de modo continuo dentro de un periodo de 45 minutos con corrientes de masa invariables.

35    Adición 1 (mezcla homogénea de):

## ES 2 439 288 T3

	329,1 g	agua desionizada
	23,3 g	una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	5,7 g	una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
	5,1 g	ácido acrílico
5	27,0 g	una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato <sup>b)</sup>
	199,2 g	metilmetacrilato y
	285,5 g	2-etilhexilacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

	174,4 g	agua desionizada
10	8,9 g	una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	5,1 g	ácido acrílico
	27,0 g	una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato <sup>b)</sup> y
	148,2 g	metilmetacrilato

Adición 3 (solución homogénea de):

15	13,0 g	agua desionizada y
	1,0 g	peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 2 y 3 se deja reaccionar la mezcla de polimerización por otros 30 minutos a 87 °C.

20	Después de ello y a continuación se dosificaron, iniciando simultáneamente, de modo continuo a la mezcla de polimerización mediante conducciones separadas de adición 22,4 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 1,0 g de ácido ascórbico y 26,5 g de agua desionizada dentro de un período de 60 minutos con corrientes de masa invariables.	
----	--	--

A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se neutralizó con 5,9 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró sobre un filtro de 125 mm

25	Los 1544 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de materia sólida de 45,2 % en peso. El MFT fue de 13°C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía una transparencia a la luz de 1 % y un diámetro promedio ponderado de partícula de 63 nm.	
----	---	--

### Ejemplo de comparación 2 (VB2)

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

30	346,3 g	agua desionizada y
	201,2 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

35	y se calentó bajo agitación a 87 °C y cuando se alcanzó esta temperatura se añadieron 57,4 g de Adición 1 y a continuación se añadieron manteniendo la temperatura 3,5 g de Adición 3 y se realizó la polimerización por 5 minutos. Después de ello se dosificaron de modo continuo simultáneamente con el inicio de la cantidad restante de Adición 1 dentro de un periodo de 120 minutos y de modo paralelo a ello, la cantidad restante de Adición 3 dentro de un periodo de 165 minutos con corrientes de masa invariables. Al término de la Adición 1 se inició la Adición 2 y se la dosificó de modo continuo dentro de un periodo de 45 minutos con corrientes de masa invariables.	
----	--	--

Adición 1 (mezcla homogénea de):

	744,7 g	agua desionizada
	41,0 g	una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	10,1 g	una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
5	9,5 g	ácido metacrílico
	56,9 g	una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato <sup>b)</sup>
	342,3 g	metilmetacrilato y
	504,0 g	2-etilhexilacrilato

Adición 2 (mezcla homogénea de):

10	154,1 g	agua desionizada
	14,5 g	una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	8,2 g	ácido metacrílico
	36,3 g	una solución al 25 % en peso de ureidometacrilato en metilmetacrilato <sup>b)</sup> y
	245,1 g	metilmetacrilato

15 Adición 3 (solución homogénea de):

	32,1 g	agua desionizada y
	2,4 g	peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 2 y 3 se dejó reaccionar la mezcla de polimerización por otros 30 minutos a 87 °C.

20 Después de ello y a continuación se dosificaron, iniciando simultáneamente, de modo continuo a la mezcla de polimerización mediante conducciones separadas de adición 36,8 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 1,7 g de ácido ascórbico y 37,0 g de agua desionizada dentro de un período de 60 minutos con corrientes de masa invariables.

A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida, se neutralizó con 10,1 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró sobre un filtro de 125 mm

25 Se obtuvieron 2835 g de la dispersión acuosa de polimerizado. Ellos exhibían un contenido de materia sólida de 43,0 % en peso y un MFT de 10°C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada exhibía una transmisión de luz de 10 %. El diámetro promedio ponderado de partícula era 44 nm.

b) investigaciones de aplicaciones industriales

30 Se diluyeron las dispersiones acuosas de polimerizado con agua desionizada hasta un contenido de materia sólida de 37,5 % en peso. Se añadieron en cada caso 246,9 g de estas dispersiones acuosas de polimerizado diluidas a temperatura ambiente como agente ligante a una formulación de barniz crudo para pintura, consistente en.

	26,4 g	agua desionizada
	3,0 g	Mergal® S 96 (fungicida de la compañía Troy Chemie GmbH)
	0,3 g	AMP® 90 (agente neutralizante de la compañía Angus Chemical Company)
35	0,3 g	Silikonensid® Byk 346 (humectante de la compañía Byk-Chemie GmbH)

## ES 2 439 288 T3

- 0,6 g Tego Foamex® 810 (antiespumante de la compañía Tego Chemie Service GmbH)
- 1,5 g Coatex® BR 100 P (espesante de la compañía Cognis Deutschland GmbH & Co KG)
- 9,0 g Luconil® amarillo líquido (pigmento de la compañía BASF SE)
- 6,0 g propilenglicol
- 5 3,0 g butildiglicol
- 3,0 g nafta de prueba K 60 (solvente de la compañía Shell)

y se mezcló homogéneamente

### Prueba de bloqueo

- 10 Se comprimieron capas de espesor en húmedo de 300 µm sobre madera de pino, después de secado por 24 horas con 200 g/cm<sup>2</sup> se comprimieron una contra otra durante 24 horas. Después de secado por 7 días con 400 g/cm<sup>2</sup> se comprimieron una contra otra.

- 15 Para la evaluación de la estabilidad al bloqueo de los barnices protectores para madera producidos se partieron cuerpos de prueba cuadrados de una longitud de borde de 2 cm de láminas Leneta recubiertas con los barnices con espesor de capa húmeda de 100 µm (coloreadas de negro con hollín y láminas de PVC sinterizadas de Schwegmann GmbH en D-53501provincia Gelsdorf) después de 24 h de secado, 23°C y 50% de humedad relativa en el aire y en cada caso se comprimieron por parejas una contra otra con el lado revestido por un periodo de tiempo de 1 h o bien 24 h con una masa de carga de 5 kg a 60°C. A continuación y después de enfriar a 23 °C se separaron las piezas de prueba una de otra nuevamente y se valoró la fuerza correspondiente de retiro necesaria así como la calidad resultante de película en ello según la siguiente escala de valores:

- 20 0: las piezas de prueba caen bajo la acción de su propio peso, las películas permanecen intactas;
- 1: las piezas de pruebas se separan una de otra sin exigir fuerza apreciable, las películas permanecen intactas;
- 2: para la separación de las piezas de prueba se requiere una pequeña aplicación de fuerzas, las películas permanecen intactas;
- 25 3: para la separación de las piezas de prueba es necesaria una elevada aplicación de fuerza, las películas experimentan pequeños huecos y fisuras;
- 4: para la separación de las piezas de prueba es necesaria una gran aplicación de fuerza, las películas soportan grandes huecos y fisuras;
- 5: las piezas de prueba se separan una de otra sólo bajo muy alta aplicación de fuerzas y las películas soportan en la separación fuertes daños.

### 30 Transparencia en húmedo

Equipos de prueba y agentes de prueba: placas de acero inoxidable revestidas con teflón de 600 x 500 x 10 mm aparato de retiro de película Erichsen 1000 µm

- 35 Ejecución: el barniz que va a ser probado es aplicado sobre la placa de acero inoxidable revestida con teflón con un aparato de retiro de película Erichsen 1000 µm. Después de la aplicación, la sucesión de pruebas es valorada visualmente inmediatamente en comparación con notas de escuela.

0 = totalmente transparente

1 = trazas de una turbidez

2 = baja turbidez

3 = media turbidez

## ES 2 439 288 T3

4 = fuerte turbidez

5 = opaco

Número de espuma

5 Equipo de ensayo y agente de ensayo: máquina de prueba de espuma (construcción propia, método de elevación), cilindro de vidrio de 100 ml, cronógrafo

Ejecución: mezclar 15 ml de dispersión con 15 ml de agua desmineralizada. Llenar el cilindro de vidrio de 100 ml con líquido de prueba hasta la marca de 30 ml.

Evaluación del número de espuma después de 20, 40, 60, 80 segundos leer la altura de espuma en la escala del cilindro de vidrio.

10 Desintegración de la espuma

Equipo de ensayo y agente de ensayo: máquina de prueba de espuma (construcción propia, método de elevación), cilindro de vidrio de 100 ml, cronógrafo

Ejecución: mezclar 15 ml de dispersión con 15 ml de agua desmineralizada. Llenar el cilindro de vidrio de 100 ml con líquido de prueba hasta la marca de 30 ml.

15 Evaluación de la calidad de la espuma después de 1 min y después de 5 minutos leer la altura de la espuma en la escala del cilindro de vidrio.

Resultados<sup>a)</sup>

			B1	VB 1	VB 2	
	Transparencia en húmedo		2	5	3	
20	Prueba de bloqueo	200 g/cm <sup>2</sup>	fuerza	1-2	1	3
			Desgarre	0	0	1
	400 g/cm <sup>2</sup>	fuerza	1-2	1	1-2	
		Desgarre	0	0	0	
25	Número de espuma	después de 20"	52	58	68	
		después de 40"	55	65	73	
		después de 60"	58	68	77	
		después de 80"	58	68	82	
	Desintegración de la espuma	después de 1"	54	65	80	
		después de 5"	45	52	74	

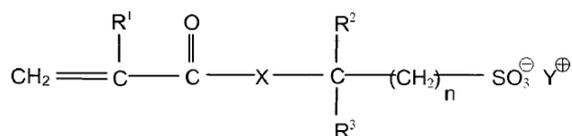
30 <sup>a)</sup> transparencia en húmedo, fuerza y desgarre en notas de escuela, número y descomposición de espuma en ml.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de polimerizado obtenibles primero mediante la producción de una semilla "in situ", que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, en lo cual en un medio acuoso de polimerización se coloca primero solamente

0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del por lo menos un monómero A y/o B así como

5 0,1 a 10 % en peso de un monómero hidrófilo con la fórmula general



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

n = 0 a 2

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo metilo

10 X = oxígeno o el grupo imino (NH), e

Y = hidrógeno, metal alcalino o amonio

(mezcla de monómero I), y se realiza la polimerización en presencia de por lo menos un emulsificante y un iniciador por radicales (etapa de polimerización 1),

15 en lo cual se hace la polimerización de un copolimerizado con una mezcla de monómero II (etapa de polimerización 2) que contiene

40 - 60 % en peso de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a 20°C

15 - 30 % en peso de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de 50°C

20 0,1 - 5 % en peso ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas grasas α,β- insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B

0 - 5 % en peso monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]

0 - 5 % en peso otros monómeros E etilénicamente insaturados

25 y en una tercera etapa de polimerización se polimeriza un copolimerizado con una mezcla de monómero III, que contiene

0 - 5 % en peso de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a 20°C

10 - 30 % en peso de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de 50°C

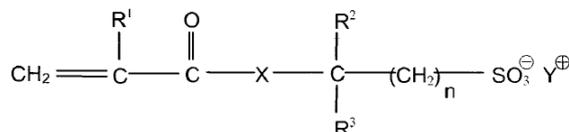
30 0,1 - 5 % en peso ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas grasas α,β- insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B]

0 - 5 % en peso monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]

0 - 5 % en peso otros monómeros E etilénicamente insaturados.

donde la suma de las mezclas de monómeros I + II + III es en cada caso 100%.

2. Dispersión acuosa de polimerizado según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el diámetro promedio ponderado de partícula es  $\leq 60$  nm.
- 5 3. Dispersión acuosa de polimerizado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la cantidad empleada de emulsificante en la polimerización de la etapa 1 es  $< 2$  partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total de monómero.
4. Dispersión acuosa de polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se eligen los monómeros A de entre el grupo de etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, sec-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato o 2-propilheptilacrilato.
- 10 5. Dispersión acuosa del polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los monómeros B exhiben una temperatura de transición al vidrio  $> 50^\circ$ .
6. Dispersión acuosa de polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la temperatura mínima de formación de película de la dispersión de polimerizado está en el rango de 0 a  $20^\circ\text{C}$ .
- 15 7. Método para la producción de una dispersión acuosa de polimerizado obtenible mediante la producción primero "in situ" de una semilla, que contiene monómeros hidrófilos e hidrófobos, en lo cual en un medio acuoso de polimerización se coloca primero solamente
- 0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del por lo menos un monómero A y/o B así como
- 0,1 a 10 % en peso de un monómero hidrófilo con la fórmula general



- 20 en la cual las variables tienen el siguiente significado:
- n = 0 a 2
- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 =$  independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo metilo
- X = oxígeno o el grupo imino (NH), e
- Y = hidrógeno, metal alcalino o amonio
- 25 (mezcla de monómero I), y se realiza la polimerización en presencia de por lo menos un emulsificante y un iniciador por radicales (etapa de polimerización 1),
- de lo cual se hace la polimerización de un copolimerizado con una mezcla de monómero II (etapa de polimerización 2) que contiene
- 30 40 - 60 % en peso de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a  $20^\circ\text{C}$
- 15 - 30 % en peso de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de  $50^\circ\text{C}$
- 0,1 - 5 % en peso ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas grasas  $\alpha, \beta$ - insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B
- 35 0 - 5 % en peso monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]

- 0 - 5 % en peso                    otros monómeros E etilénicamente insaturados
- y en una tercera etapa de polimerización se polimeriza un copolimerizado con una mezcla de monómero III, que contiene
- 0 - 5 % en peso                    de monómero A, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio inferior a 20°C
- 5    10 - 30 % en peso                de monómero B, cuyos homopolimerizados poseen una temperatura de transición al vidrio por encima de 50°C
- 0,1 - 5 % en peso                ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfónicos y/o amidas grasas  $\alpha,\beta$ - insaturados [monómero C] que pueden formar copolímeros con monómeros B]
- 10    0 - 5 % en peso                    monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos ceto y/o monómeros adhesivos diferentes de C etilénicamente insaturados y que contienen nitrógeno [monómero D]
- 0 - 5 % en peso                    otros monómeros E etilénicamente insaturados.
- 15    donde la suma de las mezclas de monómeros I + II + III es en cada caso 100%, **caracterizado porque** en el medio acuoso de polimerización en la etapa de polimerización 1 se coloca previamente primero tan sólo 0,1 a 10 % en peso de la cantidad total del por lo menos un monómero A y/o B y se hace la polimerización y después de ello a continuación en las etapas de polimerización 2 y 3 se añade la cantidad restante del por lo menos un monómero A así como el por lo menos un monómero B al medio acuoso de polimerización bajo condiciones de polimerización y se hace la polimerización.
- 20    8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado porque** en la etapa de polimerización 1 se coloca previamente por lo menos una cantidad parcial del agente dispersante en el medio acuoso de polimerización junto con la cantidad parcial de los monómeros A y/o B así como el compuesto de la fórmula general I y se dosifica la dado el caso cantidad remanente
- en el medio acuoso de polimerización en las etapas de polimerización 2 y 3, en una o varias porciones de modo discontinuo, o continuamente con corrientes de cantidades invariables o cambiantes, en particular como componente de una emulsión acuosa de monómero, que contiene la cantidad total de los monómeros A y la cantidad residual de los monómeros B.
- 25    9. Método según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** en la etapa de polimerización 1 la cantidad de agente dispersante, en particular de emulsificante es elegida de modo que ella es  $\geq 2$  mmol por 10 g de monómeros A y/o B.
10. Agentes de revestimiento en forma de una mezcla acuosa que contiene
- por lo menos una dispersión de polimerizado acorde con la invención según una de las reivindicaciones 1 a 6,
- dado el caso por lo menos un material inorgánico de relleno y/o por lo menos un pigmento inorgánico,
- dado el caso por lo menos un agente auxiliar común, y
- agua.
- 30    11. Agente de revestimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el agente de revestimiento es un agente para pintura.
12. Agente de revestimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el agente de revestimiento es una laca clara.
13. Agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** el agente de revestimiento es un agente para pintura para revestimientos de madera.
- 35    14. Empleo de la dispersión acuosa de polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 6, como agente ligante para la producción de agentes de revestimiento.
15. Empleo de la dispersión acuosa de polimerizado según una de las reivindicaciones 1 a 6, como agente ligante para la producción de agentes para pintura para revestimientos de madera.
- 40    16. Empleo de la dispersión acuosa de polimerizado producida según el método acorde con una de las reivindicaciones 7 a 9 como agente ligante para la producción de agentes de revestimiento.

17. Empleo de la dispersión acuosa de polimerizado producida según el método acorde con las reivindicaciones 7 a 9 como agente ligante para la producción de agentes de pintura para revestimientos de madera.