

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 345**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2009 E 09782368 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2324069**

54 Título: **Una mezcla de monómeros, un polímero, un agente de revestimiento y un procedimiento para la producción de un revestimiento**

30 Prioridad:

08.09.2008 DE 102008046076

08.06.2009 DE 102009026819

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

26.03.2014

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)

Kirschenallee

64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

BREINER, CHRISTINE MARIA;

SCHMITT, GEROLD;

KLESSE, WOLFGANG y

GOMEZ ANDREU, MARIO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 451 345 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

Una mezcla de monómeros, un polímero, un agente de revestimiento y un procedimiento para la producción de un revestimiento

5 El presente invento se refiere a una mezcla de monómeros y a un polímero que es obtenible mediando utilización de esta mezcla de monómeros. Además de esto, el presente invento se orienta a un agente de revestimiento, a un procedimiento para la producción de un revestimiento y a un objeto revestido.

10 Los agentes de revestimiento, en particular los barnices se producen desde hace mucho tiempo por vía sintética. Unos agentes de revestimiento más recientes comprenden unos polímeros que contienen grupos carbonilo, que se pueden endurecer mediante una adición de ciertos agentes de reticulación para dar unos barnices relativamente estables frente a los disolventes. Estos agentes de revestimiento se exponen, entre otros, en el documento de solicitud de patente internacional WO 94/025433. No obstante, el mejoramiento del perfil de propiedades de estos
15 agentes de revestimiento constituye una necesidad permanente

El documento de patente alemana DE 2900843 divulga unos productos de polimerización para el revestimiento de cueros, materiales textiles o papeles.

20 El documento de patente europea EP 0005167 describe un agente aglutinante para pinturas, constituido sobre la base de una dispersión acuosa, que contiene unos monómeros que tienen grupos carbonilo.

El documento de patente de los EE.UU. US 4191838 describe la utilización de unos monómeros de (met)acrilatos de alquilo, que contienen un grupo de aldehído en el radical alquilo, para la preparación de unos polímeros.

25 Tomando en consideración el estado de la técnica, es una misión del presente invento, por fin, poner a disposición unas mezclas de monómeros, que puedan ser elaboradas para dar unos polímeros con propiedades excelentes. A estas propiedades pertenecen en particular unas características, que son proporcionadas por medio de unos agentes de revestimiento y de unos revestimientos, que son obtenibles a partir de los agentes de revestimiento.

30 En particular, las mezclas de monómeros deberían poderse elaborar para dar unas dispersiones o respectivamente unos polímeros, por ejemplo, unos polímeros en emulsión, que tengan un contenido muy pequeño de monómeros residuales.

35 Además, una misión del presente invento fue, por consiguiente, la de poner a disposición un agente de revestimiento, que tenga una almacenabilidad y una durabilidad especialmente largas. Por lo demás, la dureza de los revestimientos, que son obtenibles a partir de los agentes de revestimiento, debe de poderse hacer variar a lo largo de un amplio intervalo. En particular, se deberían poder obtener unos revestimientos mecánicamente estables, que se distingan por un alto alargamiento de rotura y/o una alta resistencia a la tracción. Por lo demás, los
40 revestimientos obtenibles a partir de los agentes de revestimiento muestran una pequeña fragilidad, referida a la dureza y a la resistencia a la tracción.

Otra misión se ha de ver en la poner a disposición unos polímeros, mediante cuya utilización sean obtenibles unos agentes de revestimiento sin ningún disolvente orgánico volátil. Los revestimientos obtenibles a partir de los agentes
45 de revestimiento deberían tener una alta estabilidad frente a la meteorización, en particular una alta estabilidad frente a los rayos UV (ultravioletas). Además de esto, las películas obtenibles a partir de los agentes de revestimiento deberían tener una pequeña pegajosidad después de un breve período de tiempo.

Por lo demás, los revestimientos obtenibles a partir de los polímeros o respectivamente de las mezclas de monómeros deberían tener una estabilidad especialmente alta frente a los disolventes. En este caso, esta
50 estabilidad debería ser alta frente a muchos disolventes diferentes. Asimismo, debería existir una muy buena estabilidad frente a los agentes de limpieza de carácter ácido y alcalino.

Además, por consiguiente, fue una misión del presente invento indicar unos polímeros y unos agentes de revestimiento, que sean obtenibles a un precio especialmente barato. En este contexto, estos productos y los procedimientos para la producción de los mismos deberían de ser compatibles con el medio ambiente. En lo que
55 respecta a los polímeros se ha de señalar que éstos, manteniendo la misma productividad, deberían de tener una proporción lo más pequeña que sea posible de unos monómeros, que se hayan de preparar de una manera costosa.

Otra misión se puede ver en el hecho de poner a disposición un agente de revestimiento para materiales textiles y cueros, que sea especialmente bien adecuado para esta finalidad de empleo. En particular, los revestimientos deberían mostrar una alta resistencia a la abrasión y una elasticidad suficientemente alta al mismo tiempo que una excelente resistencia mecánica. En particular, los revestimientos deberían tener una excelente estabilidad frente a los agentes químicos, en particular frente a los agentes de limpieza, y una pequeña pérdida por lavado en ebullición.

65

Además de esto, fue una misión del presente invento poner a disposición unos agentes de revestimiento para cubrimientos de suelos, muebles y otros substratos relativamente firmes y sólidos, que manifiesten una excelente capacidad de aguante mecánico al mismo tiempo que una alta resistencia a los agentes químicos.

5 Por ejemplo, se deberían de poner a disposición unos agentes aglutinantes para barnices industriales e imprimaciones, que tengan un sobresaliente perfil de propiedades. Así, los barnices deberían de poderse emplear en el sector interno o externo de edificios, por ejemplo como un agente colorante (una pintura) para fachadas.

10 Además, los barnices deberían poder ser aplicados sobre maderas, papeles, metales y materiales sintéticos, debiéndose de mencionar en particular unos barnices transparentes para una madera, un barniz industrial para maderas y una imprimación industrial para madera. En este contexto, los agentes de revestimiento deberían de mostrar una adherencia, una flexibilidad y una estabilidad frente a la corrosión excelentes.

15 Los problemas planteados por estas misiones así como por otras misiones no mencionadas explícitamente, que sin embargo son deducibles sin problemas a partir de los contextos discutidos en la parte introductoria, se resuelven mediante una mezcla de monómeros con todas las características de la reivindicación 1. Unas modificaciones convenientes de las mezclas de monómeros conformes al invento se ponen bajo protección en unas reivindicaciones subordinadas. En lo que respecta a un polímero, a un agente de revestimiento, a un procedimiento para la producción de un revestimiento así como a un objeto revestido, las reivindicaciones 16, 20, 21 y 25 proporcionan una solución de los problemas planteados por las misiones que constituyen su fundamento.

20 De una manera correspondiente es un objeto del presente invento una mezcla de monómeros que comprende por lo menos 30 % en peso de uno o varios (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, y
25 de 0,1 a 40 % en peso de uno o varios (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, caracterizado por que el (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído tiene un átomo de hidrógeno en el radical alquilo situado junto al átomo de carbono situado en la posición alfa con respecto al aldehído.

30 Mediante las medidas técnicas conformes al invento se pueden conseguir por lo demás, entre otras, las siguientes ventajas:

Las mezclas de monómeros conformes al invento se pueden elaborar para dar unos polímeros, unos agentes de revestimiento y unos revestimientos, que tienen un muy pequeño contenido de monómeros residuales.

35 La dureza de los revestimientos, que son obtenibles a partir de los agentes de revestimiento conformes al invento, los cuales, por su parte, se basan en los polímeros o respectivamente en las mezclas de monómeros, se puede hacer variar a lo largo de un amplio intervalo. De acuerdo con una modificación preferida, se pueden obtener en particular unos revestimientos mecánicamente estables. Los revestimientos obtenibles a partir de los agentes de revestimiento del presente invento muestran una estabilidad frente a los disolventes sorprendentemente alta, que se
40 manifiesta en particular en unos ensayos realizados con metil-isobutil-cetona (MIBK) o etanol.

Sorprendentemente, se pueden obtener en particular unos revestimientos mecánicamente estables, los cuales se distinguen por un alto alargamiento de rotura y/o una alta resistencia a la tracción. De manera preferida, los revestimientos obtenibles a partir de los agentes de revestimiento muestran una pequeña fragilidad, referida a la
45 dureza y a la resistencia a la tracción.

Unos agentes de revestimiento, que son obtenibles mediando utilización de las mezclas de monómeros conformes al invento, no requieren por regla general ningún disolvente orgánico volátil. Además de esto, los agentes de revestimiento conformes al invento muestran una alta estabilidad en almacenamiento, una alta durabilidad y una muy buena almacenabilidad. En particular, apenas aparece una formación de conglomerados.

50 Los revestimientos obtenibles a partir de los agentes de revestimiento conformes al invento muestran una alta estabilidad frente a la meteorización, en particular una alta estabilidad frente a los rayos UV. Por lo demás, las películas obtenibles a partir de los agentes de revestimiento tienen una pequeña pegajosidad después de un breve período de tiempo.

60 Las mezclas de monómeros, los polímeros y los agentes de revestimiento conformes al invento se pueden producir a gran escala a un precio barato. En lo que respecta a los polímeros, se ha de señalar que éstos, con la misma productividad, pueden tener una proporción más pequeña de unos monómeros, que se hayan de preparar de una manera costosa. La productividad de los polímeros se establece, entre otras cosas, a partir de las propiedades de los agentes de revestimiento y de los revestimientos obtenibles a partir de ellos.

65 Los agentes de revestimiento conformes al invento son favorables para el medio ambiente y pueden ser elaborados y producidos de una manera segura y sin un gran gasto. En este caso, los agentes de revestimiento conformes al invento muestran una muy alta estabilidad frente al cizallamiento.

Además, los presentes agentes de revestimiento pueden ser empleados para el revestimiento de materiales textiles y cueros. En particular, los revestimientos obtenibles a partir de ellos muestran una alta resistencia frente a la abrasión y una elasticidad suficientemente alta junto con una excelente resistencia mecánica.

5 Además de esto, unas formas de realización especiales de un agente de revestimiento conforme al invento se pueden emplear sobre unos sustratos duros, tales como, por ejemplo, maderas, metales y materiales sintéticos, teniendo unas sobresalientes propiedades los revestimientos obtenidos por medio de éstos. Así, los revestimientos obtenidos, en particular en el caso de unos ensayos de acuerdo con el sistema de ensayo en muebles según la norma DIN 68861-1, muestran una sobresaliente clasificación. Por lo demás, las propiedades mecánicas son sobresalientes. En particular, unos revestimientos preferidos tienen una alta dureza, que se puede conseguir junto con una pequeña fragilidad del revestimiento. Además de esto, los revestimientos pueden mostrar una alta resistencia a la tracción y un alto alargamiento de rotura.

15 Por lo demás, los agentes aglutinantes conformes al invento pueden ser utilizados para barnices industriales e imprimaciones, puesto que éstos/as tienen un sobresaliente perfil de propiedades. A modo de ejemplo, los barnices pueden ser empleados en el sector interno o externo de edificios, por ejemplo como un agente colorante (una pintura) para fachadas.

20 Además, los barnices pueden ser aplicados sobre maderas, papeles, metales y materiales sintéticos, adecuándose éstos en particular como barnices transparentes para maderas, como un barniz industrial para maderas y como una imprimación industrial para maderas. En estos casos, los agentes de revestimiento pueden mostrar una adherencia, una flexibilidad y una estabilidad frente a la corrosión excelentes.

25 La mezcla de monómeros conforme al invento contiene de 0,1 a 40 % en peso, de manera preferida de 1 a 20 % en peso, de manera especialmente preferida de 1,5 a 10 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 2 a 6 % en peso de uno o varios (met)acrilato(s) con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo.

Los (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo corresponden por lo general a la fórmula general (I)



30 en la que R^1 es hidrógeno o un grupo metilo, X es oxígeno o un grupo de la fórmula NR^1 , en la que R^1 es hidrógeno o un radical con 1 hasta 6 átomos de carbono, R^2 es un radical con 3 hasta 31 átomos de carbono y por lo menos un grupo de aldehído.

35 La expresión "radical con 1 hasta 6 átomos de carbono" o respectivamente "radical con 3 hasta 31 átomos de carbono" representa a un grupo, que tiene de 1 a 6 o respectivamente de 3 a 31 átomos de carbono. Ella comprende unos grupos aromáticos y heteroaromáticos, así como unos grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, cicloalcoxi, alquenoilo, alcanóilo o alcoxicarbonilo así como unos grupos heteroalifáticos. En este caso, los grupos mencionados pueden estar ramificados o sin ramificar. Por lo demás, estos grupos pueden tener ciertos sustituyentes, en particular átomos de halógeno o grupos hidroxilo.

De manera preferida, los radicales R^1 representan unos grupos alquilo. A los grupos alquilo preferidos pertenecen los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-propilo y terc.-butilo.

45 En la fórmula (I), el radical R^2 significa un grupo con 3 hasta 31 átomos de carbono, en particular con 3 hasta 25, de manera preferida con 3 hasta 9, de manera especialmente preferida con 4 hasta 6 átomos de carbono, que comprende por lo menos un grupo de aldehído. De acuerdo con otra forma de realización del presente invento se prefieren unos monómeros de (met)acrilatos, que tienen de 10 hasta 25, de manera preferida de 12 hasta 24 y de manera muy especialmente preferida de 14 hasta 23 átomos de carbono. En este caso, el radical R^2 puede comprender uno, dos, tres o más grupo(s) de aldehído, pudiendo el radical R^2 estar sustituido y contener otros grupos funcionales, por ejemplo, unos enlaces dobles de C-C. De acuerdo con una modificación preferida del presente invento, el radical R^2 representa un grupo alquilo o alquenoilo, que comprende uno o dos grupos de aldehído, siendo especialmente preferidos unos radicales que tienen exactamente un grupo de aldehído. Este grupo puede comprender unos heteroátomos, en particular átomos de oxígeno y/o nitrógeno, por ejemplo en la forma de un grupo de éster, éter, amina y/o amida.

55 De acuerdo con una forma preferida de realización, el (met)acrilato puede formar con por lo menos un grupo de aldehído un enol o respectivamente enolato. Correspondientemente, unos (met)acrilatos preferidos con por lo menos un grupo de aldehído tienen un átomo de hidrógeno situado junto al átomo de carbono situado en la posición alfa con respecto al grupo de aldehído.

Entre los radicales R^2 preferidos se cuentan en particular los grupos 1-formil-etilo, 2-formil-etilo, 2-formil-propilo, 3-formil-propilo, 2-formil-oct-7-enilo, 2,7-diformil-octilo, 9-formil-octadecilo y 10-formil-octadecilo.

5 A los preferidos monómeros de (met)acrilatos de acuerdo con la fórmula I) pertenecen, entre otros, unos monómeros de (met)acrilatos con 3 hasta 9 átomos de carbono en el radical R^2 , tales como, por ejemplo, un (met)acrilato de 3-oxo-propilo ((met)acrilato de 2-formil-etilo), un (met)acrilato de 4-oxo-butilo ((met)acrilato de 3-formil-propilo) y un (met)acrilato de 2-metil-3-oxo-propilo ((met)acrilato de 2-formil-2-metil-etilo), siendo especialmente preferidos el (met)acrilato de 4-oxo-butilo y el (met)acrilato de 2-metil-3-oxo-propilo.

10 Además de esto, a los monómeros de (met)acrilatos de acuerdo con la fórmula (I) pertenecen unos monómeros de (met)acrilatos con 10 hasta 25 átomos de carbono en el radical R^2 , tales como unos (met)acrilatos que se derivan de ácidos grasos, alcoholes grasos y amidas de ácidos grasos, tales como

15 un (met)acrilato de 9-formil-octadecan-12-en-ilo, un (met)acrilato de 9,12-diformil-octadecilo, un (met)acrilato de 12-formil-octadecano-6,9-dien-ilo, un (met)acrilato de 9-formil-hexadecilo, un (met)acrilato de 10-formil-hexadecilo, un (met)acrilato de 9-formil-octadecilo, un (met)acrilato de 10-formil-octadecilo, un éster (met)acrilóiloxi-2-hidroxi-propil-9-formílico del ácido octadecanoico, un éster (met)acrilóiloxi-2-hidroxi-propil-10-formílico del ácido octadecanoico, una (met)acrilóiloxi-2-hidroxi-propil-9-formil-amida del ácido octadecanoico y/o una (met)acrilóiloxi-2-hidroxi-propil-10-formil-amida del ácido octadecanoico

Los mencionados monómeros se pueden emplear individualmente o como una mezcla de dos o más compuestos.

25 Ciertas ventajas, que de por sí no son evidentes para un experto en la especialidad, se pueden conseguir mediante una mezcla de monómeros, que contiene de 1 a 8 % en peso, de manera especialmente preferida de 2 a 6 % en peso de unos (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, referido al peso total de los monómeros.

30 Junto al por lo menos un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, una mezcla de monómeros conforme al invento comprende por lo menos 30 % en peso, de manera preferida por lo menos 55 % en peso y de manera muy especialmente preferida por lo menos 70 % en peso de uno o varios (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo. La expresión "(met)acrilatos" comprende unos metacrilatos y acrilatos así como unas mezclas de los mismos. Estos monómeros son ampliamente conocidos.

35 A éstos pertenecen en particular unos (met)acrilatos de alquilo, que se derivan de unos alcoholes saturados lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, un (met)acrilato de metilo, un (met)acrilato de etilo, un (met)acrilato de n-propilo, un (met)acrilato de iso-propilo, un (met)acrilato de n-butilo, un (met)acrilato de iso-butilo, un (met)acrilato de terc.-butilo, un (met)acrilato de pentilo, un (met)acrilato de hexilo, un (met)acrilato de 2-etil-hexilo, un (met)acrilato de heptilo, un (met)acrilato de octilo, un (met)acrilato de 3-iso-propil-heptilo, un (met)acrilato de nonilo, un (met)acrilato de decilo; y unos (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como un (met)acrilato de ciclopentilo, un (met)acrilato de ciclohexilo, unos (met)acrilatos de ciclohexilo con por lo menos un sustituyente en el anillo, tales como un (met)acrilato de terc.-butil-ciclohexilo y un (met)acrilato de trimetil-ciclohexilo, un (met)acrilato de norbornilo, un (met)acrilato de metil-norbornilo, un (met)acrilato de dimetil-norbornilo, un (met)acrilato de bornilo, un (met)acrilato de 1-adamantilo, un (met)acrilato de 2-adamantilo, un (met)acrilato de mentilo y un (met)acrilato de isobornilo.

De acuerdo con una forma especial de realización, son particularmente interesantes unas mezclas de monómeros, que comprenden unos acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

50 A éstos pertenecen en particular unos acrilatos de alquilo, que se derivan de alcoholes saturados, tales como, por ejemplo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, el acrilato de iso-propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de terc.-butilo, el acrilato de pentilo, el acrilato de hexilo, el acrilato de heptilo, el acrilato de octilo y el acrilato de etil-hexilo; y unos acrilatos de cicloalquilo, tales como el acrilato de ciclopentilo y el acrilato de ciclohexilo. De los mencionados acrilatos de alquilo se prefieren especialmente el acrilato de etilo, el acrilato de butilo y el acrilato de etil-hexilo, prefiriéndose muy especialmente el acrilato de butilo.

55 Unas mezclas de monómeros especialmente preferidas de acuerdo con el primer aspecto del presente invento pueden contener por lo menos 30 % en peso, de manera preferida por lo menos 55 % en peso y de manera muy especialmente preferida por lo menos 70 % en peso de uno o varios acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

60 De acuerdo con una forma especial de realización del presente invento, se prefieren en particular unas mezclas de monómeros, que contienen unos metacrilatos con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

65

5 A éstos pertenecen en particular unos metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, que se derivan de alcoholes saturados, tales como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de n-propilo, el metacrilato de iso-propilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de terc.-butilo y el metacrilato de pentilo, el metacrilato de hexilo, el metacrilato de 2-etil-hexilo, el metacrilato de heptilo, el metacrilato de octilo, el metacrilato de 3-isopropil-heptilo, el metacrilato de nonilo, el metacrilato de decilo, y unos metacrilatos de cicloalquilo, tales como el metacrilato de ciclopentilo, el metacrilato de ciclohexilo y el metacrilato de isobornilo. En este caso, se prefieren especialmente el metacrilato de metilo y unos metacrilatos de cicloalquilo.

10 De manera preferida, una mezcla de monómeros de acuerdo con la primera forma de realización puede comprender de 0 a 60 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 20 a 40 % en peso de unos metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

15 Unas ventajas sorprendentes se pueden conseguir en particular por medio de unas mezclas de monómeros de acuerdo con la primera forma de realización, que se distinguen por una relación ponderal relativamente alta de los acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo a los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo. De manera preferida, la relación ponderal de un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, a un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo puede estar situada en el intervalo de 1:1 hasta 50:1, de manera especialmente preferida de 3:2 hasta 5:1.

20 Ciertas mezclas de monómeros de acuerdo con la primera forma de realización se adecuan en particular para la preparación de unos polímeros o unos agentes de revestimiento, que encuentran uso en unos materiales muy flexibles, en particular en tejidos de telar, tejidos tricotados y velos. De una manera correspondiente, estos agentes de revestimiento se pueden emplear en particular en materiales textiles, cueros y/o velos, tales como velos fibrosos o materiales de velo. En este contexto, los materiales que se han de revestir no están sujetos a ninguna restricción especial, de tal manera que los agentes de revestimiento se pueden emplear en fibras naturales, de materiales sintéticos y/o de vidrio, en particular en velos de fibras de vidrio.

25 Unas mezclas de monómeros especialmente preferidas de acuerdo con un segundo aspecto del presente invento pueden contener por lo menos 30 % en peso, de manera preferida por lo menos 55 % en peso y de manera muy especialmente preferida por lo menos 70 % en peso de uno o varios metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

30 De manera preferida, una mezcla de monómeros de acuerdo con la segunda forma de realización puede comprender de 0 a 60 % en peso, de manera preferida de 10 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 20 a 40 % en peso de unos acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.

35 Unas ventajas sorprendentes se pueden conseguir en particular mediante unas mezclas de monómeros de acuerdo con la segunda forma de realización, que se distinguen por una relación ponderal relativamente pequeña de los acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo a los metacrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo. De manera preferida, la relación ponderal del acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo al metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo puede estar situada en el intervalo de 1:50 hasta 1:1, de manera especialmente preferida de 1:5 hasta 2:3.

40 Unas mezclas de monómeros de acuerdo con la segunda forma de realización se adecuan en particular para la preparación de unos polímeros o respectivamente de unos agentes de revestimiento, que son apropiados para unos materiales relativamente firmes y sólidos, en particular para maderas, metales y materiales sintéticos.

45 Junto a los monómeros precedentemente expuestos, una mezcla de monómeros conforme al invento puede contener otros monómeros, que son copolimerizables con éstos. A estos monómeros copolimerizables pertenecen, entre otros, unos monómeros con un grupo de ácido, unos monómeros A que comprenden grupos de ésteres, que se diferencian de los (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo y de los (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo que precedentemente se han expuesto, unos monómeros con un grupo de amina o amida y unos monómeros de estireno.

50 Un conjunto preferido de comonómeros lo constituyen unos monómeros con un grupo de amina o de amida.

55 A estos monómeros pertenecen en particular unos monómeros con un grupo de amida primaria (-CO-NH₂) o con un grupo de amida secundaria (-CO-NHR), tales como, por ejemplo, una (met)acrilamida, la N-metilol-metacrilamida, una N,N-dimetil-aminopropil-(met)acrilamida, la diacetona-acrilamida, siendo preferida muy especialmente la metacrilamida. Además, a éstos pertenecen unos monómeros, que se derivan de amidas de ácidos grasos, tales como por ejemplo unos (met)acrilatos, que se derivan de amidas de ácidos grasos saturados, tales como una pentadeciloíloxi-2-etil-amida de ácido (met)acrílico, una heptadeciloíloxi-2-etil-amida de ácido

(met)acrílico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido láurico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido mirístico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido palmítico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido esteárico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido láurico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido mirístico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido palmítico y una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido esteárico, y unos (met)acrilatos, que se derivan de amidas de ácidos grasos insaturados, tales como la heptadecenoiloxi-2-etil-amida de un ácido (met)acrílico, la heptadeca-dien-iloxi-2-etil-amida de un ácido (met)acrílico, la heptadeca-trien-iloxi-2-etil-amida de un ácido (met)acrílico, la heptadecenoiloxi-2-etil-amida de un ácido (met)acrílico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido palmitoleico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido oleico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido icosenoico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido cetoleico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido erúcico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido linoleico, una (met)acriloiloxi-2-etil-amida del ácido linolénico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido palmitoleico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido oleico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido icosenoico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido cetoleico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido erúcico, una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido linoleico y una (met)acriloiloxi-2-propil-amida del ácido linolénico.

En este contexto se prefieren en particular unos monómeros con un grupo de amida primaria. Además, se prefieren unos monómeros con un grupo de amida, que contiene hasta 20 átomos de carbono, de manera preferida hasta 15 átomos de carbono y de manera especialmente preferida hasta 10 átomos de carbono.

Además, a éstos pertenecen unos monómeros con un grupo de amina primaria, tal como por ejemplo un (met)acrilato de aminoetilo, un (met)acrilato de aminopropilo, un (met)acrilato de aminopentilo y un (met)acrilato de aminoheptadecilo; con un grupo de amina secundaria, tal como por ejemplo un (met)acrilato de N-metil-aminoetilo, un (met)acrilato de N-metil-aminopropilo, un (met)acrilato de N-etil-aminopentilo y un (met)acrilato de N-butil-aminoheptadecilo; o con un grupo de amina terciaria, tal como, por ejemplo, un (met)acrilato de N,N-dimetil-aminoetilo, un (met)acrilato de N,N-dimetil-aminopropilo, un (met)acrilato de N,N-dietil-aminopentilo y un (met)acrilato de N,N-dibutil-aminoheptadecilo.

De acuerdo con una forma preferida de realización, son preferidos en particular unos monómeros con un grupo de amida primaria (-CO-NH₂) o con un grupo de amida secundaria (-CO-NHR). Unos revestimientos, que se habían obtenido a partir de unas composiciones de revestimiento con unos polímeros, que comprenden grupos de amidas, muestran unas buenas propiedades mecánicas y una alta estabilidad frente a los disolventes, teniendo estas composiciones de revestimiento una sobresaliente durabilidad.

De acuerdo con otro aspecto, se prefieren unos monómeros con un grupo de amina. Unos revestimientos, que son obtenibles a partir de unos agentes de revestimiento con unos polímeros, que comprenden grupos de amina, muestran una sobresaliente productividad, abarcando esta productividad en particular unas buenas propiedades mecánicas y unas excelentes resistencias frente a diversos disolventes. Esta productividad se consigue a unas temperaturas de atemperamiento comparativamente pequeñas y con unos períodos de tiempo de atemperamiento relativamente cortos. En este caso, en particular unos monómeros con un grupo de amina secundaria pueden conducir a una productividad especial, en particular en lo que respecta a las propiedades mecánicas y a la resistencia frente a los disolventes. Unos monómeros con un grupo de amina primaria o con un grupo de amina terciaria se distinguen por una relación relativamente equilibrada entre la durabilidad del agente de revestimiento y la productividad del revestimiento.

De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, una mezcla de monómeros puede contener de 0,1 a 10 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,5 a 5 % en peso de un monómero con un grupo de amina o de amida, referido al peso total de los monómeros.

En el caso de las mezclas de monómeros para la producción de unos agentes de revestimiento, que son adecuados especialmente para unos materiales flexibles, tales como unos materiales textiles, mediante la utilización de unos monómeros con un grupo de amina o de amida se pueden conseguir unas sorprendentes ventajas en lo que respecta a la estabilidad frente a los agentes químicos, en particular frente a un hinchamiento en MIBK.

En el caso de un uso sobre unos sustratos relativamente firmes y sólidos, en particular maderas o metales, unos polímeros o respectivamente unos agentes de revestimiento, que se derivan de unos monómeros con un grupo de amina o de amida, muestran unas ventajas sorprendentes en lo que respecta a las propiedades mecánicas, en particular a la resistencia a la tracción.

Se pueden conseguir unas ventajas sorprendentes en particular mediante unas mezclas de monómeros, que contienen unos mono(met)acrilatos de poli(alquilenglicoles). Así unos polímeros, en particular unas dispersiones de polímeros, que son obtenibles a partir de estas mezclas de monómeros, muestran una sobresaliente elaborabilidad, en particular una sobresaliente estabilidad frente a la cizalladura.

Los mono(met)acrilatos de poli(alquilenglicoles) son unos monómeros, que junto a un grupo de (met)acrilato contienen un radical de un poli(alquilenglicol). La preparación de estos monómeros se ha expuesto, entre otros, en el documento WO 2006/024538, presentado el 02.09.2005 en la Oficina Europea de Patentes con el número de

- Unos monómeros que contienen grupos de ácidos son unos compuestos, que pueden ser copolimerizados de un modo iniciado por radicales con los monómeros precedentemente expuestos. A éstos pertenecen, por ejemplo, unos monómeros con un grupo de ácido sulfónico, tales como, por ejemplo, el ácido vinil-sulfónico; unos monómeros con un grupo de ácido fosfónico, tales como, por ejemplo, el ácido vinil-fosfónico y unos ácidos carboxílicos insaturados, tales como por ejemplo el ácido metacrílico, el ácido acrílico, el ácido itacónico, el ácido fumárico y el ácido maleico. Se prefieren especialmente el ácido metacrílico y el ácido acrílico. Los monómeros que contienen grupos de ácidos se pueden emplear individualmente o como una mezcla de dos, tres o más monómeros que contienen grupos de ácidos.
- De acuerdo con una forma preferida de realización del presente invento, una mezcla de monómeros puede contener de 0,1 a 10 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,5 a 5 % en peso de unos monómeros que contienen grupos de ácidos, referido al peso total de los monómeros.
- A los monómeros A preferidos que comprenden grupos de éster, pertenecen en particular unos (met)acrilatos, que se diferencian de los monómeros de acuerdo con la fórmula (I) y de los (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, unos fumaratos, unos maleatos y/o el acetato de vinilo.
- A éstos pertenecen, por ejemplo, unos (met)acrilatos con por lo menos 11 átomos de carbono en el radical alquilo, que se derivan de unos alcoholes saturados, tales como, por ejemplo, un (met)acrilato de 2-terc.-butil-heptilo, un (met)acrilato de undecilo, un (met)acrilato de 5-metil-undecilo, un (met)acrilato de dodecilo, un (met)acrilato de 2-metil-dodecilo, un (met)acrilato de tridecilo, un (met)acrilato de 5-metil-tridecilo, un (met)acrilato de tetradecilo, un (met)acrilato de pentadecilo, un (met)acrilato de hexadecilo, un (met)acrilato de 2-metil-hexadecilo, un (met)acrilato de heptadecilo, un (met)acrilato de 5-iso-propil-heptadecilo, un (met)acrilato de 4-terc.-butil-octadecilo, un (met)acrilato de 5-etil-octadecilo, un (met)acrilato de 3-iso-propil-octadecilo, un (met)acrilato de octadecilo, un (met)acrilato de nonadecilo, un (met)acrilato de eicosilo, un (met)acrilato de cetil-eicosilo, un (met)acrilato de estearil-eicosilo, un (met)acrilato de docosilo y/o un (met)acrilato de eicosil-tetraatriacontilo;
- unos (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como un (met)acrilato de 3-vinil-ciclohexilo, un (met)acrilato de 2,4,5-tri-terc-butil-3-vinil-ciclohexilo y un (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-terc-butil-ciclohexilo;
- unos (met)acrilatos heterocíclicos, tales como un (met)acrilato de 2 (1 imidazolil)etilo, un (met)acrilato de 2 (4 morfolinil)etilo, 1 (2 metacrilóiloxi-etil)-2-pirrolidona y un (met)acrilato de 2-(3-oxazolidinil)etilo;
- unos nitrilos de ácidos (met)acrílicos y otros metacrilatos nitrogenados, tales como la N-(metacrilóiloxi-etil)diisobutilcetimina, la N-(metacrilóiloxietil)dihexadecil-cetimina, el metacrilóil-amidoacetónitrilo, la 2-metacrilóiloxi-etil-metil-cianamida y el metacrilato de ciano-metilo;
- unos (met)acrilatos de arilo, tales como un (met)acrilato de bencilo o un (met)acrilato de fenilo, pudiendo los radicales estar en cada caso sin sustituir arilo o sustituidos hasta cuatro veces;
- unos (met)acrilatos con un grupo hidroxilo en el radical alquilo, en particular un (met)acrilato de 2-hidroxio-etilo, de manera preferida el metacrilato de 2-hidroxio-etilo (HEMA), un (met)acrilato de hidroxio-propilo, por ejemplo un (met)acrilato de 2-hidroxio-propilo y un (met)acrilato de 3-hidroxio-propilo, de manera preferida el metacrilato de hidroxio-propilo (HPMA), un (met)acrilato de hidroxio-butilo, de manera preferida el metacrilato de hidroxio-butilo (HBMA), un (met)acrilato de 3,4-dihidroxio-butilo, un (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol y un (met)acrilato de 1,10-decanodiol, un mono(met)acrilato de glicerol y unos derivados polialcoxilados de ácidos (met)acrílicos, en particular un mono(met)acrilato de poli(propilenglicol) con 2 hasta 10, de manera preferida 3 hasta 6 unidades de óxido de propileno, de manera preferida un monometacrilato de poli(propilenglicol) con aproximadamente 5 unidades de óxido de propileno (PPM5), un mono(met)acrilato de poli(etilenglicol) con 2 hasta 10, de manera preferida 3 hasta 6 unidades de óxido de etileno, de manera preferida un monometacrilato de poli(etilenglicol) con aproximadamente 5 unidades de óxido de etileno (PEM5), un mono(met)acrilato de poli(butilenglicol) y un mono(met)acrilato de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol);
- unos (met)acrilatos, que tienen dos o más grupos (met)acrilo, unos di(met)acrilatos de glicoles, tales como un di(met)acrilato de etilenglicol, un di(met)acrilato de di(etilenglicol), un di(met)acrilato de tri(etilenglicol), unos di(met)acrilatos de tetra- y poli(etilenglicol), di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, un di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, un di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y un di(met)acrilato de glicerol;
- unos dimetacrilatos de bisfenol A etoxilados;
- unos (met)acrilatos con tres o más enlaces dobles, tales como p.ej. un tri(met)acrilato de glicerol, un tri(met)acrilato de trimetilol-propano, un tetra(met)acrilato de pentaeritritol y un penta(met)acrilato de di(pentaeritritol); el carbonato y metacrilato de glicerol,
- el metacrilato de 2-carbamóiloxi-etilo.

A los monómeros A que comprenden grupos de éster pertenecen además unos ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, versatato de vinilo, acetato de etilvinilo, cloruro de etilvinilo; unos derivados del ácido maleico, tales como, por ejemplo, el anhídrido del ácido maleico, ésteres del ácido maleico, por ejemplo el éster dimetilico del ácido maleico, el anhídrido del ácido metil-maleico; y unos derivados del ácido fumárico, tales como el éster dimetilico del ácido fumárico.

Otro conjunto preferido de comonómeros son unos monómeros de estireno, tales como, por ejemplo, el estireno, unos estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tales como p.ej. el α -metil-estireno y el α -etil-estireno, unos estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, tales como el vinil-tolueno y el p-metil-estireno, unos estirenos halogenados, tales como, por ejemplo, monocloro-estirenos, dicloro-estirenos, tribromo-estirenos y tetrabromo-estirenos.

Junto a los monómeros precedentemente expuestos, los polímeros conformes al invento, que se obtienen mediante la polimerización de unas mezclas de monómeros, pueden contener otros monómeros. A éstos pertenecen, por ejemplo, unos compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como 2-vinil-piridina, 3-vinil-piridina, 2-metil-5-vinil-piridina, 3-etil-4-vinil-piridina, 2,3-dimetil-5-vinil-piridina, vinil-pirimidina, vinil-piperidina, 9-vinil-carbazol, 3-vinil-carbazol, 4-vinil-carbazol, 1-vinil-imidazol, 2-metil-1-vinil-imidazol, N-vinil-pirrolidona, 2-vinil-pirrolidona, N-vinil-pirrolidina, 3-vinil-pirrolidina, N-vinil-caprolactama, N-vinil-butiro-lactama, vinil-oxolano, vinil-furano, vinil-tiofeno, vinil-tiolano, vinil-tiazoles y vinil-tiazoles hidrogenados, vinil-oxazoles y vinil-oxazoles hidrogenados;

1-[2-[[2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propil]amino]etil]-2-imidazolidinona;
 1-[2-[[2-hidroxi-3-(2-propen-1-iloxi)propoxi]etil]-2-imidazolidinona,
 la 2-metil-N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil]-amida del ácido 2-propenoico,
 el éster 2-metil-2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etílico del ácido 2-propenoico,
 trimetilol-propanoxetano,
 1-(butilamino)-3-(2-propen-1-iloxi)-2-propanol;

maleinimida, metil-maleinimida;

vinil- e isoprenil-éteres; y

unos halogenuros de vinilo, tales como, por ejemplo, el cloruro de vinilo, el fluoruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y el fluoruro de vinilideno.

De acuerdo con la primera forma de realización, se prefieren en particular unas mezclas de monómeros, que contienen de 30 a 99 % en peso de un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, de 0,1 a 10 % en peso de un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, de 0,1 a 10 % en peso de un monómero (met)acrílico con un grupo de amina o de amida, de 0 a 60 % en peso de un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 0 a 10 % en peso de un mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso de los monómeros.

Además, se prefieren especialmente unas mezclas de monómeros de acuerdo con la primera forma de realización, que contienen de 30 a 99 % en peso de un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, de 1 a 8 % en peso de un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, de 1 a 5 % en peso de un monómero (met)acrílico con un grupo de amina o de amida, de 10 a 45 % en peso de un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, y de 1 a 5 % en peso de un mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso de los monómeros.

De acuerdo con la segunda forma de realización, se prefieren en particular unas mezclas de monómeros, que contienen de 30 a 99 % en peso de un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, de 0,1 a 10 % en peso de un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, de 0,1 a 10 % en peso de un monómero (met)acrílico con un grupo de amina o de amida, de 0 a 60 % en peso de unos acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 0 a 10 % en peso de un mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso de los monómeros.

Además, se prefieren especialmente unas mezclas de monómeros de acuerdo con la segunda forma de realización, que contienen

de 30 a 99 % en peso de un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo,
de 1 a 8 % en peso de un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo,
de 1 a 5 % en peso de un monómero (met)acrílico con un grupo de amina o de amida,
5 de 10 a 50 % en peso de unos acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo y
de 1 a 5 % en peso de un mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol), en cada caso referido al peso de los monómeros.

Además de esto, se prefieren unas mezclas de monómeros, que contienen una muy pequeña proporción de unos (met)acrilatos, que tienen dos o más enlaces dobles de carbono-carbono, que presentan una reactividad idéntica con un grupo de (met)acrilato. De acuerdo con una modificación especial del presente invento, la proporción de los compuestos con dos o más grupos de (met)acrilato está limitada de manera preferida a lo sumo a 5 % en peso, en particular a lo sumo a 2 % en peso, de manera particularmente preferida a lo sumo a 1 % en peso, de manera especialmente preferida a lo sumo a 0,5 % en peso y de manera muy especialmente preferida a lo sumo a 0,1 % en peso, referido al peso total de los monómeros.

Las mezclas de monómeros del presente invento se pueden utilizar en particular para la preparación o la modificación de ciertos polímeros. La polimerización se puede efectuar de cualquier manera conocida. A ésta pertenecen en particular la polimerización iniciada por radicales, la polimerización catiónica o la polimerización aniónica, pudiéndose emplear también unas variantes de estos procedimientos de polimerización, tales como, por ejemplo el procedimiento de ATRP (acrónimo del inglés "Atom Transfer Radical Polymerisation" = polimerización por radicales con transferencia de átomos), el procedimiento de NMP (acrónimo del inglés "Nitroxide Mediated Polymerization" = polimerización mediada por un nitróxido) o la RAFT (acrónimo del inglés "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer" = transferencia de cadenas con fragmentación y reacción por adición reversible).

Los polímeros obtenibles de esta manera son nuevos y por lo tanto son asimismo un objeto del presente invento. Los polímeros conformes al invento comprenden por lo menos una unidad, que se deriva de un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo. Como ya se ha descrito, los monómeros conformes al invento se pueden convertir químicamente mediante una polimerización iniciada por radicales. Por lo tanto, el concepto de "unidad" se establece a partir de la conversión química de un enlace doble, siendo constituidos dos enlaces covalentes. Usualmente, estas unidades son designadas también como unidades repetitivas, en caso de que estén contenidas dos o más de estas unidades en un polímero.

Los monómeros o respectivamente las mezclas de monómeros, que antes se han mencionado, se pueden convertir químicamente, por ejemplo, mediante unas polimerizaciones en solución, unas polimerizaciones en sustancia o unas polimerizaciones en emulsión, pudiéndose conseguir unas ventajas sorprendentes mediante una polimerización en emulsión iniciada por radicales.

Los procedimientos de la polimerización en emulsión se exponen, entre otras, en la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición. Por lo general, a este fin se prepara una fase acuosa, que, junto a agua, contiene unos aditivos usuales, en particular unos agentes emulsionantes y unos coloides protectores para la estabilización de la emulsión.

A esta fase acuosa se le añaden a continuación unos monómeros y éstos son polimerizados en la fase acuosa. En el caso de la producción de unas partículas homogéneas de polímeros, en este caso se puede añadir una mezcla de monómeros en el transcurso de un intervalo de tiempo de manera continua o discontinua (por cargas).

La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo, por ejemplo, como una mini- o microemulsión, que son expuestas más detalladamente en la obra Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation (Química y tecnología de la polimerización en emulsión), A.M. van Herk (compilador de edición), Blackwell Publishing, Oxford 2005 y en la cita de J. O'Donnell, E.W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445-1454. Una miniemulsión está caracterizada usualmente por la utilización de unos agentes estabilizadores concomitantes o de unos agentes de hinchamiento, empleándose en muchos casos unos alcanos o alcoholes de cadena larga. El tamaño de las gotitas en el caso de unas miniemulsiones está situado de manera preferida en el intervalo de 0,05 a 20 µm. El tamaño de las gotitas en el caso de unas microemulsiones está situado de manera preferida en la región situada por debajo de 1 µm, pudiéndose obtener de esta manera unas partículas con un tamaño situado por debajo de 50 nm. En el caso de las microemulsiones se utilizan en muchos casos unos agentes tensioactivos adicionales, por ejemplo el hexanol o unos compuestos similares.

El dispersamiento de la fase que contiene monómeros en la fase acuosa se puede efectuar con unos medios conocidos. A éstos pertenecen en particular unos procedimientos mecánicos así como la utilización de ultrasonidos.

En el caso de la preparación de unos polímeros en emulsión homogéneos se puede emplear de manera preferida una mezcla de monómeros, que comprende de 0,1 a 20 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 10 % en peso, en particular de 2 a 6 % en peso de unos (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo.

En el caso de la preparación de unos polímeros de núcleo y envoltura, la composición de la mezcla de monómeros se puede modificar de una manera escalonada, llevándose a cabo la polimerización, antes de la modificación de la composición, de manera preferida hasta llegar a un grado de conversión de por lo menos 80 % en peso, de manera especialmente preferida de por lo menos 95 % en peso, en cada caso referido al peso total de la mezcla de monómeros que se emplea. El concepto de "polímero de núcleo y envoltura" significa en este contexto un material polimerizado, que había sido preparado mediante una polimerización en emulsión de dos o más etapas, sin que se mostrase la estructura de núcleo y envoltura, por ejemplo, por microscopía electrónica, La vigilancia del progreso de la reacción de polimerización en cada etapa se puede efectuar de un modo conocido, por ejemplo por gravimetría o mediante una cromatografía de gases. La composición de monómeros para la producción del núcleo comprende de manera preferida de 50 a 100 % en peso de unos (met)acrilatos, empleándose de manera especialmente preferida una mezcla de acrilatos y metacrilatos. De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, la relación ponderal de los acrilatos a los metacrilatos en el núcleo puede ser mayor o igual que 1, de manera especialmente preferida mayor o igual que 2. Después de la producción del núcleo, sobre éste se puede injertar de manera preferida o se puede polimerizar sobre el núcleo una mezcla de monómeros, que comprende de 1 a 40 % en peso, de manera especialmente preferida de 2 a 20 % en peso, en particular 3 - 10 % en peso de unos (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura situada en el intervalo de 0 a 120 °C, de manera especialmente preferida en el intervalo de 30 a 100 °C. En este caso, se han acreditado como muy especialmente favorables unas temperaturas de polimerización situadas en el intervalo desde mayor que 60 hasta menor que 90 °C, convenientemente en el intervalo desde mayor que 70 hasta menor que 85 °C, de manera preferida en el intervalo desde mayor que 75 hasta menor que 85 °C.

La iniciación de la polimerización se efectúa con los agentes iniciadores habituales para la polimerización en emulsión. Unos agentes iniciadores orgánicos adecuados son, por ejemplo, unos hidroperóxidos, tales como el hidroperóxido de terc.-butilo o el hidroperóxido de cumeno. Unos agentes iniciadores inorgánicos adecuados son, el peróxido de hidrógeno así como las sales de metales alcalinos y de amonio del ácido peroxodisulfúrico, en particular los peroxodisulfatos de amonio, sodio y potasio. Unos adecuados sistemas de agentes iniciadores redox son, por ejemplo, unas combinaciones de unas aminas terciarias con unos peróxidos o con el disulfito de sodio y con las sales de metales alcalinos y amonio del ácido peroxodisulfúrico, en particular los peroxodisulfatos de sodio y potasio.

Otros detalles se pueden deducir de la bibliografía especial del ramo, en particular de la obra de H. Rauch-Puntigam y Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" (Compuestos acrílicos y metacrílicos), Springer, Heidelberg, 1967 o de Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (Enciclopedia de tecnología química), tomo 1, páginas 386 y siguientes, J. Wiley & Sons, Nueva York, 1978. Dentro del marco del presente invento se prefiere especialmente el empleo de unos agentes iniciadores orgánicos y/o inorgánicos.

Los agentes iniciadores mencionados se pueden utilizar tanto individualmente como también en mezcla. Ellos se emplean de manera preferida en una proporción de 0,05 a 3,0 % en peso, referida al peso total de los monómeros de la respectiva etapa. La polimerización se puede llevar a cabo también de manera preferida con una mezcla de diferentes agentes iniciadores de la polimerización, que tienen diferentes períodos de tiempo de semidesintegración, con el fin de mantener constante la corriente de radicales en el transcurso de la polimerización así como en el caso de diferentes temperaturas de polimerización

La estabilización de la tanda se efectúa de manera preferida mediante unos agentes emulsionantes y/o unos coloides protectores. De manera preferida, la emulsión es estabilizada por medio de unos agentes emulsionante, con el fin de obtener una baja viscosidad de la dispersión. La proporción total del agente emulsionante es de manera preferida de 0,1 a 15 % en peso, en particular de 1 a 10 % en peso y de manera especialmente preferida de 2 a 5 % en peso, referida al peso total de los monómeros empleados. De acuerdo con otro aspecto especial del presente invento, durante la polimerización se puede añadir una parte de los agentes emulsionantes.

Unos agentes emulsionantes especialmente adecuados son unos agentes emulsionantes aniónicos o no iónicos o unas mezclas de éstos, en particular

- unos alquil-sulfatos, de manera preferida los que tienen de 8 hasta 18 átomos de carbono en el radical alquilo, unos alquil- y alquilaril-éter-sulfatos con 8 hasta 18 átomos de carbono en el radical alquilo y con 1 hasta 50 unidades de óxido de etileno;
- unos sulfonatos, de manera preferida unos alquil-sulfonatos con 8 hasta 18 átomos de carbono en el radical alquilo, unos alquil-aril-sulfonatos con 8 hasta 18 átomos de carbono en el radical alquilo, unos ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes o alquil-fenoles monovalentes con 4 hasta 15 átomos de carbono en el radical alquilo; eventualmente estos alcoholes o alquil-fenoles también pueden estar etoxilados con 1 hasta 40 unidades de óxido de etileno;
- unos ésteres parciales del ácido fosfórico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, de manera preferida unos alquil- y alquilaril-fosfatos con 8 hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo o respectivamente alquilarilo y con 1 hasta 5 unidades de óxido de etileno;
- unos alquil-poliglicol-éteres, de manera preferida con 8 hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 hasta 40 unidades de óxido de etileno;

- unos alquilaril-poliglicol-éteres, de manera preferida con 8 hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo y con 8 hasta 40 unidades de óxido de etileno;
- unos copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, de manera preferida unos copolímeros de bloques, más favorablemente con 8 hasta 40 unidades de óxido de etileno o respectivamente de óxido de propileno.

A los agentes emulsionantes aniónicos especialmente preferidos pertenecen en particular unos (alcohol graso)-éter-sulfatos, un di-isooctil-sulfosuccinato, un lauril-sulfato, un (parafina de C15)-sulfonato, pudiendo emplearse estos compuestos por regla general como una sal de un metal alcalino, en particular como una sal de sodio. Estos compuestos se pueden obtener comercialmente en particular bajo las denominaciones comerciales Disponil® FES 32, Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 y Statexan®K1 de las entidades Cognis GmbH, Cytac Industries, Inc. y Bayer AG.

Unos convenientes agentes emulsionantes no iónicos son, entre otros, un compuesto etoxilado de terc.-octil-fenol con 30 unidades de óxido de etileno y (unos alcohol graso)-poli(etilenglicol)-éteres, que tienen de manera preferida 8 hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 hasta 40 unidades de óxido de etileno. Estos agentes emulsionantes son obtenibles bajo las denominaciones comerciales Triton® X 305 (de Fluka), Tergitol® 15-S-7 (de Sigma-Aldrich Co.), Marlipal® 1618/25 (de Sasol Germany) y Marlipal® O 13/400 (de Sasol Germany).

De manera preferida, se pueden emplear unas mezclas constituidas a base de un agente emulsionante aniónico y de un agente emulsionante no iónico. Convenientemente, la relación ponderal del agente emulsionante aniónico al agente emulsionante no iónico puede estar situada en el intervalo de 20:1 hasta 1:20, de manera preferida de 2:1 hasta 1:10, y de manera especialmente preferida en el de 1:1 hasta 1:5. En este caso, se han acreditado especialmente unas mezclas que contienen un sulfato, en particular un alcohol graso-éter-sulfato, un lauril-sulfato, o un sulfonato, en particular un di-isooctil-sulfo-succinato o un parafina-sulfonato, como agente emulsionante aniónico, y un compuesto etoxilado de alquil-fenol o un alcohol graso-poli(etilenglicol)-éter, que contienen en cada caso de manera preferida de 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y de 8 a 40 unidades de óxido de etileno, como agente emulsionante no iónico.

Eventualmente, los agentes emulsionantes se pueden emplear también en mezcla con unos coloides protectores. Unos coloides protectores adecuados comprenden, entre otros, unos poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, unas poli(vinil-pirrolidonas), unas carboxi-metil-, metil-, hidroxietil- e hidroxipropil-celulosas, unos almidones, unas proteínas, un poli(ácido (met)acrílico), una poli(met)acrilamida, unos poli(ácidos vinil-sulfónicos), unos melamina-formaldehído-sulfonatos, unos naftaleno-formaldehído-sulfonatos, unos copolímeros de estireno y ácido maleico, y unos copolímeros de vinil-éteres y ácido maleico. En caso de que se utilicen unos coloides protectores, esto se efectúa de manera preferida en una proporción de 0,01 a 1,0 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros. Los coloides protectores se pueden disponer previamente antes del comienzo de la polimerización o añadir dosificadamente. El agente iniciador se puede disponer previamente o añadir de una manera dosificada. Además, también es posible disponer previamente una parte del agente iniciador y añadir dosificadamente el resto.

De manera preferida, la polimerización se inicia mediante un calentamiento de la tanda a la temperatura de polimerización y mediante una carga previa y/o una adición dosificada del agente iniciador, de manera preferida en forma de una solución acuosa. En este caso, una parte de los monómeros se dispone previamente en el reactor y el resto se añade dosificadamente en el transcurso de un determinado período de tiempo. Por regla general, es ventajoso polimerizar la parte de los monómeros que ha sido dispuesta previamente en el reactor, y tan sólo entonces comenzar con la afluencia. Alternativamente a la carga previa de una cantidad definida de monómeros, la afluencia se puede interrumpir durante algunos minutos, después de que p.ej. se haya añadido dosificadamente 1 - 5 % de los monómeros. Las adiciones dosificadas del agente emulsionante y de los monómeros se pueden llevar a cabo por separado o de manera preferida como una mezcla, en particular como una emulsión en agua.

La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de valores del pH. De manera preferida, éste está situado entre 2 y 9. En una forma especial de realización, la polimerización se lleva a cabo a unos valores del pH comprendidos entre 4 y 8, en particular entre 6 y 8. Asimismo, la dispersión se puede ajustar después de la polimerización a un intervalo de valores del pH preferido para la utilización. Para unos sistemas de revestimiento pigmentados, el intervalo de valores del pH está situado por regla general en 8-9 o por encima de esto.

Para la aceleración de una autorreticulación deseada, el valor del pH de la dispersión se puede ajustar a un valor situado en el intervalo de 1 a 4, de manera especialmente preferida de 1,5 a 3. Esto se puede efectuar de manera preferida poco antes de la aplicación de la dispersión. Además de esto, para realizar la catálisis de la autorreticulación, a la dispersión se le pueden añadir unos catalizadores, debiéndose de efectuar esto de manera preferida poco antes de la utilización de los agentes de revestimiento. A estos catalizadores pertenecen, entre otros, unos carbonatos de metales alcalinos, unos cianuros de metales alcalinos, el acetato de sodio, unas lejías diluidas y un ácido clorhídrico diluido.

Para el mejoramiento de la durabilidad del agente de revestimiento, en particular para la evitación de una autorreticulación prematura, el valor del pH se puede ajustar en torno al punto neutro, es decir en el intervalo de 6 hasta 9.

5 En principio, el peso molecular de los polímeros no es crítico dentro de amplios límites. Si se desean unos agentes de revestimiento especialmente duros y estables frente a los disolventes con unas buenas propiedades mecánicas, entonces puede ser útil un peso molecular lo más alto que sea posible. Unos polímeros en emulsión preferidos con una alta proporción de polímeros, que son insolubles en THF (acrónimo de tetrahidrofurano), se pueden obtener del modo precedentemente expuesto. Los parámetros de la reacción, con el fin de obtener un alto peso molecular, son conocidos. Así, en este caso se puede prescindir en particular de la utilización de unos agentes reguladores del peso molecular.

15 Unos agentes de revestimiento, que se pueden elaborar de manera especialmente buena y sencilla, pueden tener también unos polímeros con un peso molecular más pequeño, alcanzando un nivel relativamente alto la estabilidad frente a los disolventes y la dureza de estos revestimientos. De manera preferida, estos polímeros pueden tener, junto con una elaborabilidad especialmente buena, un peso molecular situado por debajo de 1.000.000 g/mol, de manera preferida por debajo de 500.000 g/mol y de manera especialmente preferida por debajo de 250.000 g/mol. El peso molecular se puede determinar mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC) frente a un patrón de PMMA.

20 Unos polímeros, en particular unos polímeros en emulsión, con un pequeño peso molecular se pueden obtener mediante la adición de unos agentes reguladores del peso molecular a la mezcla de reacción antes de o durante la polimerización. Para esto, se pueden emplear unos agentes reguladores del peso molecular exentos de azufre y/o unos agentes reguladores del peso molecular que contienen azufre.

25 A los agentes reguladores del peso molecular exentos de azufre pertenecen, por ejemplo, sin que de esta manera se deba de efectuar una restricción, un α -metil-estireno dimérico (2,4-difenil-4-metil-1-penteno), unos enol-éteres de aldehídos alifáticos y/o cicloalifáticos, terpenos, β -terpineno, terpinoles, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,4,5,8-tetrahidronaftaleno, 2,5-dihidrofurano, 2,5-dimetil-furano y/o 3,6-dihidro-2H-pirano, se prefiere un α -metil-estireno dimérico.

30 Como agentes reguladores del peso molecular que contienen azufre se pueden emplear de manera preferida unos compuestos de mercapto, unos sulfuros de dialquilo, unos disulfuros de dialquilo y/o unos sulfuros de diarilo. A modo de ejemplo se mencionarán los siguientes agentes reguladores del peso molecular: sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, etil-tioetanol, diisopropil-disulfuro, disulfuro de di-n-butilo, disulfuro de di-n-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-t-butilo y dimetil-sulfóxido. Unos compuestos empleados de manera preferida como agentes reguladores del peso molecular son ciertos compuestos de mercapto, sulfuros de dialquilo y/o sulfuros de diarilo. Ejemplos de éstos compuestos son tioglicolato de etilo, tioglicolato de 2-etil-hexilo, cisteína, 2-mercapto-etanol, 1,3-mercapto-propanol, 3-mercapto-propano-1,2-diol, 1,4-mercapto-butanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercapto-propiónico, ácido mercapto-succínico, tioglicerol, ácido tioacético, tiourea y unos alquil-mercaptanos, tales como el n-butil-mercaptano, el n-hexil-mercaptano o el n-dodecil-mercaptano. Unos agentes reguladores del peso molecular empleados de manera especialmente preferida son ciertos mercapto-alcoholes y ácidos mercapto-carboxílicos.

45 Los agentes reguladores del peso molecular se utilizan de manera preferida en unas proporciones de 0,05 a 10, de manera especialmente preferida de 0,1 a 5 % en peso, referidas a los monómeros empleados en el caso de la polimerización. En el caso de la polimerización se pueden utilizar, por supuesto, también unas mezclas de agentes reguladores del peso molecular

50 Además de esto, se pueden emplear unas polimerizaciones mediando utilización de agentes reguladores del peso molecular para la disminución de la temperatura mínima de formación de películas (MFT acrónimo de Mindest Filmbildungs Temperatur) de los polímeros obtenibles de esta manera. De acuerdo con esta forma preferida de realización, la proporción de los agentes reguladores del peso molecular se puede dimensionar de tal manera que los polímeros o respectivamente los agentes de revestimiento conformes al invento tengan una temperatura mínima de formación de películas (MFT) de a lo sumo 60 °C, de manera particularmente preferida de a lo sumo 50 °C y de manera muy especialmente preferida de a lo sumo 40 °C, que se puede medir según la norma DIN ISO 2115. Cuánto más alta sea la proporción de los agentes reguladores del peso molecular, tanto más pequeña será la temperatura mínima de formación de películas.

60 El ajuste de los radios de las partículas puede ser influido, entre otras cosas, por medio de la proporción de los agentes emulsionantes. Cuánto más alta sea esta proporción, en particular al comienzo de la polimerización, tanto más pequeñas serán las partículas obtenidas.

Los polímeros obtenibles de acuerdo con los procedimientos antes descritos, en particular los polímeros en emulsión obtenibles de manera preferente, constituyen otro objeto del presente invento.

65

De manera preferida, el polímero en emulsión está sin reticular o reticulado en tan pequeña extensión que la proporción soluble en tetrahidrofurano (THF) a 20 °C esté situada por encima de 60 % en peso, referida al peso del polímero en emulsión. En otra forma preferida de realización, el polímero en emulsión puede contener una proporción de 2 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 20 a 40 % en peso, referida al peso del polímero en emulsión, que es soluble en THF a 20 °C. Para la determinación de la proporción soluble, una muestra secada del material polimerizado se almacena a 20 °C durante 4 h en una cantidad 200 veces mayor del disolvente, referida al peso de la muestra. En este caso, la desecación se lleva a cabo de tal manera que en lo posible no se inicie ninguna autorreticulación. Esto se puede efectuar, por ejemplo, mediante una liofilización (desecación por congelación). Después del almacenamiento, la solución se separa con respecto de la porción insoluble, por ejemplo mediante una filtración. Después de la evaporación del disolvente, se determina el peso del residuo. Por ejemplo, una muestra de 0,5 g de un polímero en emulsión secado bajo vacío puede ser almacenada durante 4 horas en 150 ml de THF.

El radio de las partículas de los polímeros en emulsión puede estar situado dentro de un amplio intervalo. Así, en particular se pueden emplear unos polímeros en emulsión con un radio de las partículas situado en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida de 10 a 100 nm, de manera especialmente preferida de 20 a 60 nm. En particular, para la formación de películas y para las propiedades del revestimiento pueden ser ventajosos unos radios de las partículas situados por debajo de 50 nm. El radio de las partículas puede ser determinado mediante una PCS (acrónimo de "Photon Correlation Spektroskopy" = espectroscopía por correlación de fotones), refiriéndose los datos indicados al valor de r50 (un 50 % de las partículas son más pequeñas y un 50 % son más grandes). A este fin se puede emplear, por ejemplo, un aparato analizador de partículas de tamaño inferior al micrómetro Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer.

La temperatura de transición vítrea del polímero conforme al invento está situada de manera preferida en el intervalo de -60 °C a 100 °C, de manera particularmente preferida de -30 °C a 70 °C, de manera especialmente preferida en el intervalo de -20 a 40 °C y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0 a 25 °C. La temperatura de transición vítrea puede ser influida por medio del tipo y de la proporción de los monómeros utilizados para la preparación del polímero. En este caso, la temperatura de transición vítrea Tg del polímero se puede determinar de un modo conocido mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC, acrónimo del inglés "Differential Scanning Calorimetry"), en particular según la norma DIN EN ISO 11357. De manera preferida, la temperatura de transición vítrea se puede determinar como el punto medio de la etapa de vidrio de la segunda curva de calentamiento con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto. Además, la temperatura de transición vítrea Tg se puede calcular de antemano de una manera aproximada también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) es válido que:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

realizándose que x_n representa la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n y T_{g_n} designa a la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n . Otras indicaciones útiles se pueden deducir por parte de un experto en la especialidad a partir de la obra Polymer Handbook (Manual de polímeros) 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975), que indica los valores de Tg para los homopolímeros más habituales. En este contexto, el polímero puede tener una o varias diferentes temperaturas de transición vítrea. Estos datos son válidos por lo tanto para un segmento, que es obtenible mediante una polimerización de por lo menos un (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, de manera preferida para una mezcla de monómeros conforme al invento.

La arquitectura del polímero no es crítica para muchas utilizaciones y propiedades. De una manera correspondiente, los polímeros, en particular los polímeros en emulsión, pueden constituir unos copolímeros estadísticos, unos copolímeros de gradientes, unos copolímeros de bloques y/o unos copolímeros por injerto. Unos copolímeros de bloques o respectivamente unos copolímeros de gradientes se pueden obtener por ejemplo modificando discontinuamente la composición de monómeros durante el crecimiento de la cadena. De acuerdo con un aspecto preferido del presente invento, el polímero en emulsión es un copolímero estadístico, en el que la composición de monómeros es esencialmente constante en el transcurso de la polimerización. Puesto que los monómeros pueden tener, sin embargo, diversos parámetros de copolimerización, la composición exacta del polímero puede fluctuar a lo largo de la cadena polimérica.

El polímero puede constituir un polímero homogéneo, que forma, por ejemplo, en una dispersión acuosa unas partículas con una composición que permanece igual. En este caso, el polímero, que constituye de manera preferida un polímero en emulsión, se puede componer de uno o varios segmentos, que son obtenibles mediante una polimerización de una mezcla de monómeros conforme al invento.

De acuerdo con otra forma de realización, el polímero en emulsión puede constituir un polímero de núcleo y envoltura, que puede tener una, dos, tres o más envolturas. En este caso, el segmento, que es obtenible mediante polimerización de la mezcla de monómeros conforme al invento, forma de manera preferida la envoltura más externa del polímero de núcleo y envoltura. La envoltura puede estar unida con el núcleo o con las envolturas internas a través de unos enlaces covalentes. Además, la envoltura puede ser polimerizada también sobre el núcleo o sobre

una envoltura interna. En esta forma de realización, el segmento, que es obtenible, entre otras maneras, mediante una polimerización de la mezcla de monómeros conforme al invento, puede ser separado y aislado con respecto del núcleo de muchas maneras, por medio de unos disolventes adecuados.

5 De manera preferida, la relación ponderal del segmento, que es obtenible mediante una polimerización de la mezcla de monómeros conforme al invento, al núcleo puede estar situada en el intervalo de 6:1 hasta 1:6. Para el caso, de que la temperatura de transición vítrea del núcleo esté situada más alta que la de la envoltura, se prefiere especialmente una relación de 6:1 hasta 2:1 y en el caso inverso una de 1:1 hasta 1:5.

10 El núcleo puede estar formado de manera preferida a base de unos polímeros, que comprenden de 50 a 100 % en peso, de manera preferida de 60 a 90 % en peso de unas unidades, que se derivan de unos (met)acrilatos. En este caso, se prefieren unos ésteres de ácidos (met)acrílicos, cuyo resto de alcohol comprende de manera preferida de 1 a 30 átomos de carbono, de manera especialmente preferida de 1 a 20 átomos de carbono y de manera muy especialmente preferida de 1 a 10 átomos de carbono. A éstos pertenecen en particular unos (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, tales como un (met)acrilato de metilo, un (met)acrilato de etilo, un (met)acrilato de n-propilo, un (met)acrilato de iso-propilo, un (met)acrilato de n-butilo, un (met)acrilato de terc.-butilo, un (met)acrilato de pentilo y un (met)acrilato de hexilo.

20 De acuerdo con una forma especial de realización del presente invento, para la producción del núcleo se puede emplear una mezcla, que comprende metacrilatos y acrilatos. Así, se pueden utilizar en particular unas mezclas del metacrilato de metilo y de unos acrilatos con 2 hasta 10, de manera preferida 2 hasta 8 átomos de carbono, tales como el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el acrilato de hexilo y el acrilato de etil-hexilo. Presentan interés en particular unas mezclas de monómeros destinadas a la producción del núcleo o respectivamente de las envolturas internas, en el caso de que el polímero de núcleo y envoltura tenga más de una envoltura, que contienen por lo menos 30 % en peso, de manera especialmente preferida por lo menos 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida por lo menos 60 % en peso de unos acrilatos con 2 hasta 10 átomos de carbono, referido al peso total de los monómeros, destinados a la producción del núcleo o de por lo menos una de las envolturas internas.

30 Además de esto, los polímeros del núcleo pueden comprender los comonómeros precedentemente expuestos. De acuerdo con una modificación preferida, el núcleo puede estar reticulado. Esta reticulación se puede conseguir mediante la utilización de unos monómeros con dos, tres o más enlaces dobles polimerizables por radicales.

35 La envoltura a base de un polímero en emulsión del presente invento, obtenible mediante una polimerización de una mezcla de monómeros conforme al invento, puede comprender de manera preferida de 2 a 8 % en peso de unas unidades que se derivan de unos (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo.

40 De acuerdo con un aspecto especial, el núcleo puede tener de manera preferida una temperatura de transición vítrea situada en el intervalo de -30 a 200 °C, en particular en el intervalo de -20 a 150 °C. Se prefiere especialmente una temperatura de transición vítrea de > 50 °C, en particular > 100 °C. La envoltura del polímero en emulsión conforme al invento, que es obtenible de manera preferida mediante una polimerización de la mezcla de monómeros conforme al invento, puede tener de manera preferida una temperatura de transición vítrea situada en el intervalo de -60 °C a 100 °C, de manera particularmente preferida en el de -30 °C a 70 °C, de manera especialmente preferida en el intervalo de -20 a 40 °C y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 0 a 25 °C. De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser mayor que la temperatura de transición vítrea de la envoltura. Convenientemente, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede estar situada por lo menos 10 °C, de manera preferida por lo menos 20 °C por encima de la temperatura de transición vítrea de la envoltura. La temperatura de transición vítrea se puede determinar en este caso de acuerdo con el procedimiento precedentemente expuesto, de manera preferida mediante una DSC.

50 Los polímeros obtenibles mediante una polimerización de una mezcla de monómeros conforme al invento pueden ser aislados. De acuerdo con una realización especial del presente invento, las dispersiones obtenibles mediante una polimerización en emulsión se pueden emplear como tales en calidad de agentes de revestimiento.

55 Los agentes de revestimiento, que comprenden los polímeros o compuestos precedentemente expuestos, que son obtenibles por medio de reacciones con las mezclas de monómeros precedentemente expuestas, son asimismo un objeto del presente invento. Los agentes de revestimiento son unas composiciones, que son adecuadas para el revestimiento de sustratos. Los agentes de revestimiento conformes al invento son reticulables mediante agentes de reticulación. Además, unos agentes de revestimiento preferidos conformes al invento muestran la tendencia a una autorreticulación. Una autorreticulación se puede conseguir en particular mediante un atemperamiento de las películas a unas temperaturas situadas por encima de 40 °C, de manera preferida por encima de 60 °C y de manera especialmente preferida por encima de 100 °C.

65 El período de tiempo, a lo largo del que son reticuladas las películas, es dependiente por ejemplo del valor del pH de la película y del tipo y la cantidad de las unidades repetitivas que llevan grupos de aldehído y de la deseada resistencia mecánica del revestimiento.

Presentan un interés especial unos procedimientos, en los cuales la autorreticulación se lleva cabo en un período de tiempo situado en el intervalo de 10 segundos a 120 minutos, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 minuto a 30 minutos. Las películas reticuladas se distinguen en muchos casos por una alta estabilidad frente a los disolventes y unas sobresalientes propiedades mecánicas.

Los agentes de revestimiento o respectivamente polímeros, que contienen unas unidades, que se derivan de unos monómeros con un grupo de amina o amida, muestran unas sorprendentes ventajas en lo que respecta a la estabilidad frente a los agentes químicos y a las propiedades mecánicas, en particular a la resistencia a la tracción, después de un atemperamiento de los revestimientos obtenidos a partir de estos agentes de revestimiento o respectivamente polímeros. Así, la estabilidad frente a los agentes químicos y las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas en un grado inesperado mediante un atemperamiento.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la autorreticulación se puede llevar a cabo de tal manera que el grado de conversión sea de manera preferida de por lo menos 5 %, de manera especialmente preferida de por lo menos 10 %, de manera particularmente preferida de por lo menos 20 % y de manera muy especialmente preferida de por lo menos 50 %, referido a la proporción de los grupos de aldehído empleados, con el fin de obtener un revestimiento sobresaliente. En este caso se puede suponer que en una primera etapa se forma un aldol.

Además de esto, se prefieren en particular unas variantes, en las que la autorreticulación se lleva a cabo a una temperatura elevada, de tal manera que se inicie una separación de agua, que dé lugar a una formación de enlaces dobles. Sorprendentemente, de esta manera se pueden obtener unos revestimientos especialmente estables frente a los disolventes y estables mecánicamente.

La durabilidad de los revestimientos conformes al invento se puede mejorar en particular mediante un almacenamiento a una temperatura relativamente muy baja.

De manera preferida, el agente de revestimiento comprende solamente unas pequeñas cantidades de unos disolventes peligrosos para el medio ambiente, realizándose que unas dispersiones acuosas constituyen unos agentes de revestimiento preferidos. De manera preferida, las dispersiones acuosas tienen un contenido de materiales sólidos que está situado en el intervalo de 10 a 70 % en peso, de manera especialmente preferida de 20 a 60 % en peso. La viscosidad dinámica de la dispersión es dependiente del contenido de materiales sólidos y del tamaño de las partículas y puede comprender un amplio intervalo. Así, ella puede estar situada en el caso de unas dispersiones finamente divididas con un alto contenido de polímeros, en el caso de algunas de ellas, en más de 10.000 mPas. En la mayoría de los casos, es conveniente una viscosidad dinámica situada en el intervalo de 10 a 4.000 mPas, de manera preferida de 10 a 1.000 mPas y de manera especialmente preferida de 10 a 500 mPas, medida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2555 a 25 °C (Brookfield).

Además, las dispersiones acuosas conformes al invento pueden ser provistas de una manera conocida de unos aditivos o de otros componentes, con el fin de adaptar las propiedades del agente de revestimiento a unos requisitos específicos. A estos aditivos pertenecen en particular unos agentes mejoradores de la fluidez, unos pigmentos y unos colorantes.

De manera preferida, los agentes de revestimiento conformes al invento tienen una temperatura mínima de formación de películas de a lo sumo 50 °C, de manera especialmente preferida de a lo sumo 35 °C y de manera muy especialmente preferida de a lo sumo 25 °C, que se puede medir de acuerdo con la norma DIN ISO 2115.

Convenientemente, el agente de revestimiento, de manera preferida una dispersión acuosa, puede tener un índice de acidez situado en el intervalo de 0 a 100 mg de KOH/g, de manera preferida en el de 1 a 40 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 2 a 10 mg de KOH/g. El índice de acidez se puede determinar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 con ayuda de una dispersión, refiriéndose el valor al contenido de materiales sólidos.

El índice de hidroxilo de un agente de revestimiento conforme al invento, en particular de una dispersión acuosa, puede estar situado de manera preferida en el intervalo de 0 a 400 mg de KOH/g, de manera especialmente preferida en el de 1 a 200 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 3 a 150 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo se puede determinar según la norma DIN EN ISO 4629 con ayuda de una dispersión, refiriéndose el valor al contenido de materiales sólidos.

Las dispersiones conformes al invento pueden contener, junto a los polímeros en emulsión, también otros componentes.

La reticulación de los polímeros o respectivamente agentes de revestimiento conformes al invento se puede efectuar mediante una adición de unos agentes de reticulación. Para esto se adecuan unos compuestos nucleófilos, que tienen una funcionalidad múltiple. Se adecuan especialmente, entre otros compuestos, ciertas diaminas, por ejemplo, la 2,2'-(etilendioxo)diethylamina (Jeffamine® XTJ-504, n° del CAS 929-59-9), la urea (n° del CAS 57-13-6) y

ciertos derivados de urea, tales como la etilen-urea (también llamada imidazolidinona; n° del CAS 120-93-4), la difenil-urea (n° del CAS 102-07-8), la dietil-urea (n° del CAS 623-76-7) y la propilen-urea (también llamada tetra-2-hidropirimidinona; n° del CAS 1852-17-1) y ciertas dihidrazidas, tales como, por ejemplo, la dihidrazida del ácido adípico (ADH).

Unos agentes de reticulación especialmente preferidos se exponen, entre otros, en el documento WO 94/25433, presentado el 25.04.1994 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud PCT/EP94/01283, remitiéndose a este documento para finalidades de divulgación e incorporándose en esta solicitud los agentes de reticulación allí divulgados.

La proporción de un agente de reticulación no es crítica de por sí, siendo dimensionada la cantidad de un agente de reticulación de manera preferida con ayuda del polímero. De manera especialmente preferida, la relación molar de los grupos capaces de reticulación, que están contenidos en el polímero, a los grupos reactivos del agente de reticulación está situada en el intervalo de 10:1 a 1:10, de manera especialmente preferida de 4:1 a 1:4 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 2:1 a 1:2.

Los polímeros del presente invento pueden emplearse en particular en agentes de revestimiento o como un material aditivo. A éstos pertenecen, en particular barnices, agentes de impregnación, pegamentos y/o imprimaciones. De manera especialmente preferida, los agentes de revestimiento, en particular las dispersiones acuosas, pueden servir para el revestimiento o la impregnación de cueros y/o materiales textiles, por ejemplo tejidos de telar, tejidos tricotados o materiales de velo. Por lo demás, las dispersiones se pueden emplear para el revestimiento de maderas, metales y materiales sintéticos. Así, en particular los barnices para revestimientos industriales y los barnices para la construcción manifiestan una sobresaliente productividad, pudiéndose emplear estos barnices, por ejemplo, para el revestimiento de muebles o cubrimientos de suelos.

Los revestimientos obtenibles a partir de los agentes de revestimiento conformes al invento muestran una alta estabilidad frente a los disolventes, siendo disueltas por el disolvente desde el revestimiento en particular solamente unas pequeñas proporciones. Unos revestimientos preferidos muestran una alta estabilidad en particular frente a la metil-isobutil-cetona (MIBK). Así, la pérdida de peso después de un tratamiento con MIBK es de manera preferida de a lo sumo 50 % en peso, de manera preferida de a lo sumo 35 % en peso, de manera particularmente preferida de a lo sumo 20 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de a lo sumo 15 % en peso, referida al peso del revestimiento empleado. La absorción de MIBK es de manera preferida de a lo sumo 1.000 % en peso, de manera especialmente preferida de a lo sumo 800 % en peso, de manera particularmente preferida de a lo sumo 600 % en peso y de manera muy especialmente preferida de a lo sumo 500 % en peso, referida al peso del revestimiento empleado. Estos valores se miden a una temperatura de aproximadamente 25 °C y un período de tiempo de acción de por lo menos 4 horas, midiéndose un revestimiento totalmente secado, que había sido reticulado.

Los revestimientos, que se obtienen a partir de los agentes de revestimiento conformes al invento, muestran una alta estabilidad mecánica. De manera preferida, la dureza de péndulo es de por lo menos 15 s, de manera más preferida de por lo menos 25 s, medida de acuerdo con la norma DIN ISO 1522.

Unos revestimientos conformes al invento muestran unas propiedades mecánicas sorprendentemente buenas. Presentan un interés especial en particular unos revestimientos, que tienen un alargamiento de rotura nominal de manera preferida de por lo menos 200 %, de manera especialmente preferida de por lo menos 300 %, medido de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 parte 3.

Además de esto, se prefieren por lo demás unos revestimientos, que muestran una resistencia a la tracción, medida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 parte 3, de por lo menos 2 MPa, de manera especialmente preferida de por lo menos 4 MPa.

Por lo demás, el presente invento pone a disposición sorprendentemente unos revestimientos, que tienen una resistencia a la tracción de por lo menos 2 MPa, de manera especialmente preferida de por lo menos 4 MPa, y un alargamiento de rotura de por lo menos 200 %, de manera especialmente preferida de por lo menos 300 %.

Por lo demás, unos revestimientos preferidos, que son obtenibles a partir de los agentes de revestimiento conformes al invento, se distinguen por una resistencia adhesiva sorprendentemente alta, que puede ser determinada en particular de acuerdo con el ensayo de corte en rejilla. Así, en particular se puede alcanzar una clasificación de 0-1, de manera especialmente preferida de 0, según la norma DIN EN ISO 2409.

Seguidamente se debe de explicar el invento más detalladamente con ayuda de unos Ejemplos y Ejemplos comparativos, sin que por este motivo tenga que efectuarse ninguna restricción.

Preparación del metacrilato de 4-oxo-butilo

En un autoclave de Parr con una capacidad de 100 ml, con un dispositivo de mantenimiento de la constancia de la presión, se añadieron 10 mmol del éster alílico del ácido metacrílico en 25 ml de THF desde una bureta

constantemente atemperada, y a una presión de 10 bares se hicieron reaccionar con una mezcla de gases de CO y H₂, que tenía una relación molar de 1:1, en presencia de 0,1 % en moles del Rh(acac)(CO)₂ [acac = acetil-acetonato] y de 0,2 % en moles de Xantphos, en cada caso referida al éster alílico del ácido metacrílico, durante un período de tiempo de reacción de 20 horas, a una temperatura de 65 °C. Se alcanzó un rendimiento de 90 %, comprendiendo la mezcla de reacción el metacrilato de 4-oxo-butilo y el metacrilato de 2-metil-3-oxo-propilo. La relación del metacrilato de 4-oxo-butilo al metacrilato de 2-metil-3-oxo-propilo fue de 92:8.

Preparación de una mezcla de metacrilatoíloxi-2-etil-amidas de ácidos grasos

En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, que estaba provisto de un agitador de sable con una envoltura de agitación y un motor de agitación, de un dispositivo para la introducción de nitrógeno, de un termómetro de sumidero y de un puente de destilación, se dispusieron previamente 206,3 g (0,70 moles) de una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos, 42,8 g (0,70 moles) de etanolamina y 0,27 g (0,26 %) de LiOH. La mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos comprendía 6 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C12 a C16 saturados, 2,5 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C17 a C20 saturados, 52 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C18 insaturados una sola vez, 1,5 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C20 a C24 insaturados una sola vez, 36 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C18 insaturados múltiples veces y 2 % en peso de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de C20 a C24 insaturados múltiples veces.

La mezcla de reacción se calentó hasta 150 °C. En el transcurso de 2 h se separaron por destilación 19,5 ml de metanol. El producto de reacción obtenido contenía 86,5 % de etanolamidas de ácidos grasos. La mezcla de reacción obtenida se elaboró ulteriormente sin más purificación.

Después del enfriamiento, se añadieron 1.919 g (19,2 moles) del metacrilato de metilo, 3,1 g de LiOH y una mezcla de agentes inhibidores, que se componía de 500 ppm del hidroquinona-monometil-éter y 500 ppm de la fenotiazina.

Mediando agitación, el equipo de reacción se enjuagó durante 10 minutos con nitrógeno. Después de esto, la mezcla de reacción se calentó hasta ebullición. El azeótropo del metacrilato de metilo y del metanol se separó, y a continuación, se aumentó escalonadamente la temperatura de cabeza hasta 100 °C. Después de haberse terminado la reacción, la mezcla de reacción se enfrió a aproximadamente 70 °C y se filtró.

En un evaporador rotatorio se separó el metacrilato de metilo en exceso. Se pudieron obtener 370 g de un producto.

Ejemplo 1 (Preparación de una dispersión para el revestimiento de maderas y metales)

BuA-co-MMA-ObMA-MAS = 46-51-2-1

Primeramente, en un vaso de precipitados de PE (polietileno) con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm (revoluciones por minuto) 110,4 g del acrilato de butilo (BA), 122,4 g del metacrilato de metilo (MMA), 4,8 g del metacrilato de oxobutilo (ObMA), 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 215,5 g de agua.

En un reactor de vidrio con una capacidad de 1 l, que se podía atemperar con un baño de agua y que estaba provisto de un agitador de paletas planas, se dispusieron previamente 134 g de agua y 0,18 g del Disponil FES 32 (al 30 %), se calentaron a 80 °C y se mezclaron con 0,18 g del peroxodisulfato de amonio (APS) disueltos en 10 g de agua. A los 5 minutos después de la adición del APS, la emulsión previamente preparada se añadió dosificadamente en el transcurso de 240 minutos (intervalo: 3 minutos de afluencia, 4 minutos de pausa, 237 minutos de afluencia restante).

Después del final de la afluencia, se agitó posteriormente durante 1 hora a 80 °C. Después de esto se enfrió a la temperatura ambiente, y la dispersión se separó por filtración a través de un tejido para tamiz de VA con una anchura de mallas de 0,09 mm.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 %, un valor del pH de 2,2, una viscosidad de 13 mPas y un valor de r_{N5} de 65 nm.

Ejemplo 2 (Preparación de una dispersión para el revestimiento de maderas y metales)

BuA-co-MMA-ObMA-MAS = 45-50-4-1

Se repitió en lo esencial el Ejemplo 1, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 4 % en peso del metacrilato de oxobutilo, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 105,96 g del acrilato de butilo (BA), 117,96 g del metacrilato de metilo (MMA), 9,6 g del metacrilato de oxobutilo, 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 4,92 g de una mezcla de 2-metacrilatoíloxi-etil-amidas de ácidos grasos, 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 208,6 g de agua.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de $40 \pm 1 \%$, un valor del pH de 2,3, una viscosidad de 13 mPas y un valor de r_{N5} de 65 nm.

5 **Ejemplo 3 (Preparación de una dispersión para el revestimiento de maderas y metales)**

BuA-co-MMA-ObMA-MAS = 44-49-6-1

Se repitió en lo esencial el Ejemplo 1, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 6 % en peso del metacrilato de oxobutilo, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 105,96 g del acrilato de butilo (BA), 117,96 g del metacrilato de metilo (MMA), 9,6 g del metacrilato de oxobutilo, 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 4,92 g de una mezcla de metacrilato-2-etil-amidas de ácidos grasos, 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 208,6 g de agua.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de $40 \pm 1 \%$, un valor del pH de 2,3, una viscosidad de 14 mPas y un valor de r_{N5} de 68 nm.

20 **Ejemplos 4 hasta 6 (Reticulación de las dispersiones obtenidas en los Ejemplos 1 hasta 3 con la dihidrazida del ácido adípico)**

Las dispersiones obtenidas en los Ejemplos 1 hasta 3 se reticularon en cantidades equimolares con la dihidrazida del ácido adípico (ADH). Para esto, una solución al 15 % de ADH se añadió gota a gota a la dispersión mediando agitación, se agitó durante 2 h y una película se secó a la temperatura ambiente.

Las propiedades del agente de revestimiento así obtenido se investigaron con ayuda de diferentes procedimientos. Para esto, con unas películas secadas se llevaron a cabo unos ensayos acerca de la estabilidad frente a los disolventes, la absorción de agua y la dureza.

La determinación de la estabilidad frente a los disolventes se efectuó mediante utilización de metil-isobutil-cetona (MIBK), siendo hinchada una muestra (A) con MIBK a la temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, la muestra se extrajo desde el disolvente, se eliminó el disolvente en exceso y se determinó el peso. A continuación, la muestra se secó durante 1 hora a aproximadamente 140 °C (B). A partir de la diferencia de pesos entre A y B se calculó la proporción de la muestra eliminada por medio del disolvente. El hinchamiento se calculó refiriéndose al peso de la muestra B liberada de las porciones solubles, y en el texto sucesivo se designa como "hinchamiento real".

Además se llevó a cabo un ensayo en muebles de una manera análoga a la de la norma DIN 68861-1. Escala de valoración de 1 - 5, en este caso 5 = ninguna modificación visible y 1 = una superficie de ensayo fuertemente modificada o destruida.

La determinación de la adhesión se llevó a cabo con el ensayo de corte en rejilla de acuerdo con la norma DIN ISO 2409.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1. El Ejemplo 4 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 1, el Ejemplo 5 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 2 y el Ejemplo 6 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 3.

50 **Ejemplo comparativo 1**

BuA-co-MMA-AAEMA-MAS = 46-51-2-1

Como comparación, en lugar del metacrilato de oxobutilo, se introdujo en las dispersiones el metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA) obtenible comercialmente.

De una manera correspondiente, se repitió en lo esencial el Ejemplo 1, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 2 % en peso del metacrilato de acetoacetoxietilo en lugar del metacrilato de oxobutilo, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 110,4 g del acrilato de butilo (BA), 122,4 g del metacrilato de metilo (MMA), 4,8 g del metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA), 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 215,5 g de agua.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de $40 \pm 1 \%$, un valor del pH de 2,4, una viscosidad de 12 mPas y un valor de r_{N5} de 65 nm.

65 **Ejemplo comparativo 2**

BuA-co-MMA-AAEMA-MAS = 45-50-4-1

- 5 Se repitió en lo esencial el Ejemplo comparativo 1, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 4 % en peso del metacrilato de acetoacetoxietilo, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 108 g del acrilato de butilo (BA), 120 g del metacrilato de metilo (MMA), 9,6 g del metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA), 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 215,5 g de agua.
- 10 La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 % , un valor del pH de 2,4, una viscosidad de 14 mPas y un valor de r_{N5} de 62 nm.

Ejemplo comparativo 3

BuA-co-MMA-AAEMA-MAS = 44-49-6-1

- 15 Se repitió en lo esencial el Ejemplo 1, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 6 % en peso del metacrilato de acetoacetoxietilo, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 105,6 g del acrilato de butilo (BA), 117,6 g del metacrilato de metilo (MMA), 14,4 g del metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA), 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 215,5 g de agua.
- 20 La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 % , un valor del pH de 2,4, una viscosidad de 13 mPas y un valor de r_{N5} de 61 nm.
- 25

Ejemplos comparativos 4 hasta 6 (Reticulación de las dispersiones obtenidas en los Ejemplos 1 hasta 3 con una dihidrazida)

- 30 Las dispersiones obtenidas en los Ejemplos 1 hasta 3 se reticularon en cantidades equimolares con la dihidrazida del ácido adípico (ADH). Para esto, una solución al 15% de ADH se añadió gota a gota a la dispersión mediando agitación, se agitó y una película se secó a la temperatura ambiente.
- 35 Las propiedades del agente de revestimiento así obtenido se investigaron con ayuda de diferentes procedimientos. Para esto, con unas películas secadas se llevaron a cabo unos ensayos acerca de la estabilidad frente a los disolventes, la adhesión y la dureza, tal como esto se había expuesto anteriormente en conexión con los Ejemplos 4 hasta 6.
- 40 El Ejemplo comparativo 4 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, el Ejemplo comparativo 5 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo comparativo 6 se obtuvo mediando utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3.
- 45 Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las investigaciones de las propiedades

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Dureza de péndulo [s] después de 1 semana	68,6	93,8	120,4
Hinchamiento real en MIBK [%]	981	715	480
Pérdida de peso en MIBK [%]	16,7	14,0	5,9
Corte en rejilla según la norma ISO 2409 sin/con una cinta Tesa	0/0	0/0	0/0
Ensayo en muebles, con etanol, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5
Ensayo en muebles, con HOAc, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5
Ensayo en muebles, con NH ₃ , después de 1 h/16 h	4/4	4/4	5/5
Ensayo en muebles, con Nivea, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Dureza de péndulo [s] después de 1 semana	60,2	77,0	86,8
Hinchamiento real en MIBK [%]	1.014	955	607
Pérdida de peso en MIBK [%]	20,8	17,4	8,3
Corte en rejilla según la norma ISO 2409	0/0	0/0	0/0
Ensayo en muebles, con etanol, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5
Ensayo en muebles, con HOAc, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5
Ensayo en muebles, con NH ₃ , después de 1 h/16 h	4/3	4/4	4/4
Ensayo en muebles, con Nivea, después de 1 h/16 h	5/5	5/5	5/5

5 Las dispersiones obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 4 hasta 6 muestran un sobresaliente espectro de propiedades en lo que respecta a un agente de revestimiento para maderas y metales.

10 Ejemplo 7

Se repitió en lo esencial el Ejemplo 2, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 1,7 % en peso de la metacrilamida, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 105,96 g del acrilato de butilo (BA), 117,96 g del metacrilato de metilo (MMA), 9,6 g del metacrilato de oxobutilo, 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 4,08 g del metacrilamida (MAA), 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 208,6 g de agua.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 %, una viscosidad de 12 mPas y un valor de r_{N5} de 66 nm.

25 Ejemplo 8

Se repitió en lo esencial el Ejemplo 2, utilizándose sin embargo como fracción de afluencia una mezcla de monómeros, que comprendía aproximadamente 2 % en peso de una mezcla de metacrilatoíloxi-2-etil-amidas de ácidos grasos, referido al peso de los monómeros. Para la preparación de la mezcla empleada de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 1 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 105,96 g del acrilato de butilo (BA), 117,96 g del metacrilato de metilo (MMA), 9,6 g del metacrilato de oxobutilo, 2,4 g del ácido metacrílico (MAS), 4,92 g de una mezcla de metacrilatoíloxi-2-etil-amidas de ácidos grasos, 0,72 g del peroxodisulfato de amonio (APS), 7,2 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 208,6 g de agua.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 39 ± 1 %, una viscosidad de 11 mPas y un valor de r_{N5} de 65 nm.

35 Ejemplos 9 hasta 11

Las emulsiones de los Ejemplos 2, 7 y 9 se sometieron a una autorreticulación. Para esto, el valor del pH de todas las dispersiones se ajustó a un valor de 5,8. A partir de las dispersiones se produjeron unos revestimientos, cuyos hinchamientos en (MIBK) fueron investigados. En este caso, se produjo una película a la temperatura ambiente y se secó durante 24 horas a esta temperatura.

La determinación de la estabilidad frente a los disolventes se efectuó mediando una utilización de la metil-isobutil-cetona (MIBK), siendo hinchada una muestra con MIBK a la temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, la muestra se sacó del disolvente y se eliminó el disolvente en exceso. A partir del peso de la muestra hinchada se

calculó la absorción de disolvente. A continuación, la muestra se secó durante 1 hora a aproximadamente 140 °C. A partir de la pérdida de peso se calculó la porción de la muestra eliminada por el disolvente.

- 5 Los resultados obtenidos se representan en la Tabla 2. El Ejemplo 9 se obtuvo mediante utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 2, el Ejemplo 10 se obtuvo mediante utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 7 y el Ejemplo 11 se obtuvo mediante utilización de una dispersión de acuerdo con el Ejemplo 8.

Tabla 2

	Absorción del disolvente [%]	Pérdida de peso después de una desecación de retorno [%]	Hinchamiento real [%]
Ejemplo 9	992	24,1	1.307
Ejemplo 10	565	11,4	637
Ejemplo 11	814	17,9	991

10 **Ejemplo 12 (Preparación de una dispersión para usos textiles, constituida sobre la base de BA-co-MMA-metacrilato de oxobutilo-HEMA)**

15 Primeramente, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 2 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 210,4 g del acrilato de butilo (BA), 167,6 g del metacrilato de metilo (MMA), 12 g del metacrilato de oxobutilo (ObMA), 10 g del metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 12 g del ácido 4,4'-azobis-(4-ciano-valeriánico), 12 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 345,68 g de agua.

20 En un reactor de vidrio con una capacidad de 2 l, que podía ser atemperado con un baño de agua y que estaba provisto de un agitador de paletas planas, se dispusieron previamente 240 g de agua y 0,3 g del Disponil FES 32 (al 30 %), se calentaron a 80 °C y se mezclaron con 3 g del ácido 4,4'-azobis-(4-ciano-valeriánico). 5 minutos después de la adición del agente iniciador se añadió dosificadamente a esto la emulsión precedentemente preparada, en el transcurso de 240 minutos (intervalo: 3 minutos de afluencia, 4 minutos de pausa, 237 minutos de afluencia restante). Para la adición dosificada de la emulsión desde un recipiente de afluencia se utilizó una bomba dosificadora de émbolos Lewa, tipo HK con unos émbolos de 5 mm, ajustada a un rendimiento de transporte de 0,193 kg/h.

30 Después del final de la afluencia, se agitó posteriormente durante 1 hora a 80 °C. Después de esto, se enfrió a la temperatura ambiente y la dispersión se separó por filtración a través de un tejido para tamiz de VA con una anchura de mallas de 0,09 mm.

La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 %, un valor del pH de 6,4, una viscosidad de 11 mPas y un valor de r_{N5} de 107 nm.

A continuación, se efectuó un ajuste del valor del pH con ácido fosfórico a pH ~ 2,0.

35 **Ejemplo 13 (Preparación de una dispersión para usos textiles, constituida sobre la base de: Ba-co-MMA-metacrilato de oxobutilo-MAA)**

40 Se repitió el Ejemplo 12 en lo esencial. No obstante, como fracción de afluencia se empleó una mezcla de monómeros, que comprendía la metacrilamida. Para la preparación de esta mezcla de monómeros, en un vaso de precipitados de PE con una capacidad de 2 l se emulsionaron mediante una Ultra-Turrax durante 3 minutos a 4.000 rpm 212 g del acrilato de butilo (BA), 169,2 g del metacrilato de metilo (MMA), 12 g de metacrilato de oxobutilo (ObMA) 6,8 g de metacrilamida (MAA) 12 g del ácido 4,4'-azobis-(4-ciano-valeriánico), 12 g del Disponil FES 32 (al 30 %) y 345,68 g de agua.

45 La emulsión preparada tenía un contenido de materiales sólidos de 40 ± 1 %, un valor del pH de 6,3, una viscosidad de 12 mPas y un valor de r_{N5} de 93 nm. A continuación, se efectuó un ajuste del valor del pH con ácido fosfórico a un pH de ~ 2,0.

50 A partir de las dispersiones expuestas en los Ejemplos 12 y 13 se produjeron unos revestimientos, cuyas propiedades mecánicas así como sus hinchamientos se investigaron en un disolvente (MIBK). En este caso, se produjo una película a la temperatura ambiente y se secó durante 24 horas a esta temperatura. Se produjo otra película a la temperatura ambiente, sin embargo, ésta se calentó adicionalmente durante 30 minutos a 140°C. Los resultados se han recopilado en las Tablas 2 hasta 5.

Tabla 2: Ensayos de hinchamiento en MIBK (4 horas); producción de una película a la TA

	Absorción del disolvente [%]	Pérdida de peso después de una desecación de retorno [%]	Hinchamiento real [%]
Ejemplo 12	449	13,1	532
Ejemplo 13	355	9,1	400

5

Tabla 3: Ensayos de hinchamiento en MIBK (4 horas); película atemperada durante 30 min a 140 °C

	Absorción del disolvente [%]	Pérdida de peso después de una desecación de retorno [%]	Hinchamiento real [%]
Ejemplo 12	350	5,9	378
Ejemplo 13	287	4,8	307

Tabla 4: Propiedades mecánicas de las películas; producción de una película a la TA

10

	Alargamiento de rotura (nom.) [%]	Resistencia a la tracción [MPa]
Ejemplo 12	410,5	8,3
Ejemplo 13	327,4	8

Tabla 5: Propiedades mecánicas de las películas; película atemperada durante 30 min a 140 °C

	Alargamiento de rotura (nom.) [%]	Resistencia a la tracción [MPa]
Ejemplo 12	350,1	5,5
Ejemplo 13	329,4	11,1

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de monómeros, que comprende por lo menos 30 % en peso de uno o varios (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, y de 0,1 a 40 % en peso de uno o varios (met)acrilatos con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo, caracterizada por que el (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo tiene un átomo de hidrógeno situado junto al átomo de carbono situado en la posición alfa con respecto al aldehído.
2. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el (met)acrilato con por lo menos un grupo de aldehído en el radical alquilo tiene de 3 hasta 9 átomos de carbono en el radical alquilo, de manera preferida escogido entre el (met)acrilato de 4-oxo-butilo y el (met)acrilato de 2-metil-3-oxo-propilo.
3. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la mezcla de monómeros contiene por lo menos un monómero (met)acrílico con un grupo de amina o de amida, de manera preferida un monómero con un grupo de amida primaria (-CO-NH₂) o un grupo de amida secundaria (-CO-NHR).
4. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el monómero (met)acrílico es un monómero con un grupo de amina primaria o terciaria.
5. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, caracterizada por que la mezcla de monómeros contiene de 0,1 a 10 % en peso de un monómero con un grupo de amina o de amida.
6. Mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla de monómeros contiene por lo menos un mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol).
7. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que el mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol) tiene una media ponderada del peso molecular situada en el intervalo de 350 a 20.000 g/mol.
8. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, caracterizada por que el mono(met)acrilato de poli(alquilenglicol) es un monometacrilato de metoxi-poli(etilenglicol).
9. Mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla de monómeros comprende por lo menos 30 % en peso de un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.
10. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que el acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo se escoge entre el acrilato de etilo, el acrilato de butilo y/o el acrilato de etil-hexilo.
11. Mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla de monómeros contiene por lo menos 30 % en peso de un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo.
12. Mezcla de monómeros de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que el metacrilato de alquilo se escoge entre el metacrilato de metilo y unos metacrilatos de cicloalquilo.
13. Mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla de monómeros comprende por lo menos un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, y por lo menos un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, estando situada la relación ponderal del acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo al metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo en el intervalo de 1:1 hasta 50:1.
14. Mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizada por que la mezcla de monómeros comprende por lo menos un acrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, y por lo menos un metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo, cuyo radical alquilo no tiene ningún enlace doble ni ningún heteroátomo, estando situada la relación ponderal del acrilato de alquilo con 1

hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo al metacrilato de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono en el radical alquilo en el intervalo de 1:50 hasta 1:1.

5 15. Polímero que comprende unas unidades repetitivas, derivadas de una mezcla de monómeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14.

16. Polímero de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que este polímero es un polímero en emulsión.

10 17. Polímero de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que este polímero es un polímero de núcleo y envoltura.

15 18. Polímero de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que el núcleo del polímero de núcleo y envoltura comprende desde por lo menos 50 hasta 100 % en peso de (met)acrilatos.

20 19. Agente de revestimiento, caracterizado por que este agente de revestimiento comprende un polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 15 hasta 18.

20. Procedimiento para la producción de un revestimiento, caracterizado por que un agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 19 se aplica y endurece sobre un sustrato.

25 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado por que el agente de revestimiento se aplica sobre maderas, metales, materiales sintéticos, materiales textiles, materiales de velo y/o cueros.

30 22. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 20 hasta 21, caracterizado por que el polímero se hace reaccionar con una diamina y/o una dihidrazida.

35 23. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 20 hasta 22, caracterizado por que el polímero se somete a una autorreticulación mediante atemperamiento a una temperatura situada por encima de 40 °C.

24. Objeto revestido, obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 20 hasta 23.