

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 704**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10790558 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2513154**

54 Título: **Procedimiento para la producción de aglutinantes híbridos acuosos con bajo contenido en monómero residual así como su uso para pinturas de alto brillo**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179401

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

27.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN;
BALK, ROELOF y
DERSCH, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 536 704 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

Procedimiento para la producción de aglutinantes híbridos acuosos con bajo contenido en monómero residual así como su uso para pinturas de alto brillo

5 La presente invención se refiere al uso de aglutinantes híbridos acuosos para la producción de agentes de revestimiento, en particular en agentes de pintar de alto brillo (barnices de alto brillo), así como a un procedimiento para su producción con bajo contenido en monómero residual.

De acuerdo con su capacidad de reflejar la luz, los revestimientos se clasifican habitualmente en cuatro categorías (norma DIN EN 13300):

- 10
1. "brillante" con un valor del reflectómetro de ≥ 60 con un ángulo de medición de 60° ,
 2. "brillo medio" con un valor del reflectómetro de < 60 con un ángulo de medición de 60° y ≥ 10 con 85° ,
 3. "mate" con un valor del reflectómetro de < 10 con un ángulo de medición de 85° y,
 4. "mate absoluto" con un valor del reflectómetro de < 5 con un ángulo de medición de 85° .

15 La calidad de agentes de revestimiento no pigmentados y en especial pigmentados a base de dispersiones poliméricas acuosas depende de manera decisiva del brillo de los revestimientos obtenidos. Por lo tanto, no han faltado ensayos para mejorar los mismos mediante aditivos adecuados. Sin embargo, con frecuencia, estos aditivos presentan la desventaja de presentar aún una cierta volatilidad, lo que repercute negativamente en el porcentaje de compuestos orgánicos volátiles (*volatile organic compounds*, VOC) y los revestimientos obtenidos a partir de los mismos.

20 El documento EP2009072 describe una composición acuosa de polímero que contiene (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) para revestimientos decorativos y protectores, que contiene el 8-35 % de un material autooxidable (por ejemplo de una resina alquídica) mediante mezclado en frío o mediante adición durante la formulación.

25 El documento EP 874 875 da a conocer una composición de aglutinante híbrido a base de agua así como su uso como componente en una mezcla de barniz o de pintura, teniendo la composición de aglutinante híbrido un porcentaje de contenido seco del 60 al 95 % en peso.

El documento DE 313 2937 da a conocer un procedimiento para la producción de preparaciones de resina diluibles en agua a base de resinas alquídicas y/o poliacrilatos, produciéndose en una primera etapa la dispersión de resina alquídica diluible en agua y a continuación se polimeriza la dispersión de resina alquídica así obtenida en una segunda etapa de procedimiento con derivados de ácido acrílico o de ácido metacrílico.

30 En el documento US 6.333.378 se dan a conocer sistemas híbridos de resina alquídica a base de agua, que se producen por medio de una polimerización de una miniemulsión previamente sometida a cizalladura y de al menos un monómero de acrilato con una funcionalidad oxidativa de manera latente.

35 El documento WO2008/152078 da a conocer aglutinantes híbridos de resina alquídica-acrilato acuosos pobres en VOC, que se producen mediante un procedimiento de alimentación paralelo y de esta manera llevan a aglutinantes con altos contenidos en monómero residual de acrilato.

Estas composiciones del estado de la técnica tienen por un lado la desventaja de que no corresponden a los requisitos deseados con respecto al brillo y/o lisuras superficiales, presentan un alto porcentaje de resinas alquídicas así como altos contenidos en monómero residual.

40 El objetivo de la invención consistía por lo tanto en el desarrollo de un procedimiento para la producción de aglutinantes híbridos de resina alquídica-acrilato a base de agua, así como su uso para agentes de pintar, en particular para barnices de alto brillo y su formulación, que se caracterizan por un brillo muy alto y bajo brillo con, al mismo tiempo, alta capacidad de cubrición y bajo contenido en monómero residual.

De acuerdo con la invención, el objetivo se alcanzó mediante un procedimiento para la producción de una dispersión polimérica acuosa (DP) mediante polimerización en emulsión por radicales de

- 45
- (a) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado (M)
 - (b) así como dado el caso por lo menos un monómero adicional (M1) para dar un polímero (P)
 - (c) dado el caso desodorización química posterior y
 - (d) adición de al menos una resina alquídica soluble en agua con un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 40.000 Da o de al menos una emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica,
- 50 caracterizado por que la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica tiene lugar o bien a continuación de la polimerización de M y M1, con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h o a continuación de la desodorización química con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h, ascendiendo la temperatura durante la adición a de 60 a 99 °C, preferentemente de 70 a 95 °C y en particular de 80 a 90 °C.

Un objeto adicional de la invención son agentes de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene:

- por lo menos una dispersión tal como se define a continuación, - dado el caso por lo menos una carga inorgánica y/o pigmento inorgánico,
- 5 - agente auxiliar habitual, y
- agua hasta el 100 % en peso.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para aumentar el brillo de un revestimiento a base de una dispersión polimérica acuosa (DP), que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión por radicales de por lo menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado (M), mediante reacción con por lo menos una resina alquídica soluble en agua o una emulsión acuosa de resina alquídica o poliuretano-resina alquídica a continuación de la polimerización de M y M1 o a continuación del tratamiento posterior químico siguiente a la polimerización de acrilato por radicales acuosa (desodorización), tal como se definió anteriormente.

La adición de la resina alquídica soluble en agua o de la emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica para dar la dispersión polimérica (DP) tiene lugar preferentemente después de la polimerización en emulsión para la producción del polímero (P). La adición de la resina alquídica soluble en agua o de la emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica para dar la dispersión polimérica (DP) puede tener lugar a continuación de la polimerización, es decir directamente después de la finalización de la adición de iniciador. Preferentemente la adición tiene lugar después de la finalización de la polimerización y del tiempo de agitación posterior definido tal como anteriormente. De manera especialmente preferente la adición tiene lugar después de la desodorización química. De manera muy especialmente preferente la adición tiene lugar después de la desodorización química inclusive el tiempo de agitación posterior previamente. El tiempo de agitación posterior asciende a de 0 a 2 h, preferentemente menos de 1 h, de manera especialmente preferente 30 min.

Un objeto adicional de la invención es el uso de una dispersión polimérica acuosa (DP), que contiene una resina alquídica soluble en agua o una emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica tal como se definió anteriormente, como componente en barnices claros y en pinturas de alto brillo.

La determinación del brillo del agente de pintar puede tener lugar de acuerdo con la norma DIN 67530. Para ello se aplica el agente de pintar con 240 μm de anchura del intersticio sobre una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. La probeta se usa en un reflectómetro calibrado, y con el ángulo de incidencia definido se establece en qué medida se ha reflejado o dispersado la luz reflejada. El valor del reflectómetro determinado es una medida para el brillo (cuanto mayor es el valor, mayor es el brillo).

La dispersión polimérica (DP) usada de acuerdo con la invención contiene preferentemente el 5-60 % en peso (sólido), de manera especialmente preferente el 10-50 % en peso (sólido), con respecto al peso total del aglutinante híbrido, por lo menos de una resina alquídica soluble en agua o de una emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica.

El uso de acuerdo con la invención de las resinas alquídicas solubles en agua o de las emulsiones acuosas de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica a continuación de la polimerización en emulsión o a continuación de la desodorización química conlleva la siguiente ventaja:

- aumento del brillo de agentes de revestimiento (agentes de pintar), en especial de pinturas brillantes a base de dispersiones de acrilato con una cantidad reducida de monómeros residuales de acrilato al mismo tiempo (en comparación con otros procedimientos de hibridación).

En el contexto de la presente invención la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Grupos alquilo de cadena corta adecuados son por ejemplo grupos alquilo C_1 - C_7 de cadena lineal o ramificados, preferentemente grupos alquilo C_1 - C_6 y de manera especialmente preferente grupos alquilo C_1 - C_4 . Entre ellos figuran en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, *n*-butilo, 2-butilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, *n*-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, *n*-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo etc.

Grupos alquilo C_8 - C_{30} de cadena más larga, adecuados, son grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. Preferentemente se trata a este respecto de, principalmente, restos alquilo lineales, tal como existen también en ácidos grasos naturales o sintéticos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes. Entre ellos figuran por ejemplo *n*-octilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, *n*-undecilo, *n*-dodecilo, *n*-tridecilo, *n*-tetradecilo, *n*-pentadecilo, *n*-hexadecilo, *n*-heptadecilo, *n*-octadecilo, *n*-nonadecilo etc. La expresión alquilo comprende restos alquilo no sustituidos y sustituidos.

Las declaraciones anteriores con respecto a alquilo son válidas también para las partes de alquilo en arilalquilo. Restos arilalquilo preferidos son bencilo y feniletilo.

Alqueniolo C_8-C_{32} representa en el contexto de la presente invención grupos alqueniolo de cadena lineal y ramificados, que pueden estar monoinsaturados, biinsaturados o poliinsaturados. Preferentemente se trata de alqueniolo $C_{10}-C_{20}$. La expresión alqueniolo comprende restos alqueniolo no sustituidos y sustituidos. En especial se trata a este respecto de, principalmente restos alqueniolo lineales, tal como existen también en ácidos grasos naturales o sintéticos y alcoholes grasos así como oxoalcoholes. Entre ellos figuran en particular octeniolo, noneniolo, deceniolo, undeceniolo, dodeceniolo, trideceniolo, tetradeceniolo, pentadeceniolo, hexadeceniolo, heptadeceniolo, octadeceniolo, nonadeceniolo, linolilo, linolenilo, eleostearilo y oleílo (9-octadeceniolo).

La expresión alquileo en el sentido de la presente invención representa grupos alcanodiolo de cadena lineal o ramificados con 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo metileno, 1,2-etileno, 1,3-propileno, etc.

Cicloalquilo representa preferentemente cicloalquilo C_4-C_8 , tal como ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

La expresión arilo comprende en el contexto de la presente invención restos hidrocarburo aromáticos mononucleares o polinucleares, que pueden estar no sustituidos o sustituidos. La expresión arilo representa preferentemente fenilo, toliolo, xililo, mesitilo, durilo, fluoroeniolo, antraceniolo, fenantrenilo o naftilo, de manera especialmente preferente representa fenilo o naftilo, pudiendo portar estos grupos arilo en el caso de una sustitución en general 1, 2, 3, 4 o 5, preferentemente 1, 2 o 3 sustituyentes.

Para la producción de la dispersión polimérica (DP) se usan por lo menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado (M), que se selecciona preferentemente de ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C_1-C_{20} , compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, ácidos carboxílicos y sulfónicos monoetilénicamente insaturados, monómeros que contienen fósforo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodiolos C_2-C_{30} , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes C_2-C_{30} , que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de *N*-alquilo y *N,N*-dialquilo, *N*-vinilactamas, compuestos de *N*-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alcohol alílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario, *N,N*-dialilaminas, *N,N*-dialil-*N*-alquilaminas, heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituidos, vinil éteres, monoolefinas C_2-C_8 , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos.

Ésteres adecuados ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C_1-C_{20} son (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato de etilo, (met)acrilato *n*-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *sec*-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, etacrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de *n*-hexilo, (met)acrilato de *n*-heptilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de *n*-nonilo, (met)acrilato de *n*-decilo, (met)acrilato de *n*-undecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de beheniolo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

Se prefieren como compuestos aromáticos de vinilo estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(*n*-butil)estireno, 4-(*n*-butil)estireno, 4-(*n*-decil)estireno y de manera especialmente preferente estireno.

Ésteres adecuados de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C_1-C_{30} son por ejemplo formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y mezclas de los mismos.

Nitrilos etilénicamente insaturados adecuados son acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Halogenuros de vinilo adecuados y halogenuros de vinilideno adecuados son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y mezclas de los mismos.

Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados, ácidos sulfónicos o sus derivados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloracrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido acónito, ácido fumárico, los semiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6 átomos de c, por ejemplo ésteres monometílicos de ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Ácidos estirenosulfónicos adecuados y derivados de los mismos son ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metal alcalinotérreo o alcalino de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y

estireno-4-sulfonato de sodio. Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros que contienen fósforo son por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Son adecuados adicionalmente los monoésteres y diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, en especial los monoésteres. Son adecuados adicionalmente diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico que están esterificados de manera sencilla con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente de manera sencilla con un alcohol distinto del mismo, por ejemplo un alcanol. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados para estos ésteres son los mencionados a continuación como monómeros separados, en particular 2-(met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Monómeros de éster de dihidrogenofosfato comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tal como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. Son adecuados también los ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tal como $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ y $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, en las que n representa de 1 a 50. Más adecuados son crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Monómeros que contienen grupos fósforo adecuados adicionales se describen en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, a los que se hace referencia en el presente documento.

Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanodios C_2-C_{30} son por ejemplo acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, metacrilato de 3-hidroxi-2-etilhexilo, etc.

Aminas primarias adecuadas de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y sus derivados de *N*-alquilo y *N,N*-dialquilo son amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, *N*-metil(met)acrilamida, *N*-etil(met)acrilamida, *N*-propil(met)acrilamida, *N*-(*n*-butil)(met)acrilamida, *N*-(*terc*-butil)(met)acrilamida, *N*-(*n*-octil)(met)acrilamida, *N*-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, *N*-etilhexil(met)acrilamida, *N*-(*n*-nonil)(met)acrilamida, *N*-(*n*-decil)(met)acrilamida, *N*-(*n*-undecil)(met)acrilamida, *N*-tridecil(met)acrilamida, *N*-miristil(met)acrilamida, *N*-pentadecil(met)acrilamida, *N*-palmitil(met)acrilamida, *N*-heptadecil(met)acrilamida, *N*-nonadecil(met)acrilamida, *N*-araquinil(met)acrilamida, *N*-behenil(met)acrilamida, *N*-lignoceril(met)acrilamida, *N*-cerotil(met)acrilamida, *N*-melisnil(met)acrilamida, *N*-palmitoleinil(met)acrilamida, *N*-oleil(met)acrilamida, *N*-linoil(met)acrilamida, *N*-linolenil(met)acrilamida, *N*-estearil(met)acrilamida, *N*-lauril(met)acrilamida, *N,N*-dimetil(met)acrilamida, *N,N*-dietil(met)acrilamida, morfolinil(met)acrilamida.

N-vinil-lactamas adecuadas y sus derivados son por ejemplo *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinil-5-metil-2-pirrolidona, *N*-vinil-5-etil-2-pirrolidona, *N*-vinil-6-metil-2-piperidona, *N*-vinil-6-etil-2-piperidona, *N*-vinil-7-metil-2-caprolactama, *N*-vinil-7-etil-2-caprolactama etc.

Compuestos de *N*-vinilamida de cadena abierta, adecuados, son por ejemplo *N*-vinilformamida, *N*-vinil-*N*-metilformamida, *N*-vinilacetamida, *N*-vinil-*N*-metilacetamida, *N*-vinil-*N*-etilacetamida, *N*-vinilpropionamida, *N*-vinil-*N*-metilpropionamid y *N*-vinilbutiramida.

Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes son (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminometilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo, acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de *N,N*-dietilaminopropilo y (met)acrilato de *N,N*-dimetilaminociclohexilo.

Amidas adecuadas de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, que presentan al menos un grupo amino primario o secundario son *N*-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, *N*-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, *N*-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)-butil]metacrilamida, *N*-[2-(diethylamino)etil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida, *N*-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida, etc.

Monómeros (M) adecuados son además *N,N*-dialilaminas y *N,N*-dialil-*N*-alquilaminas y sus sales de adición de ácido y productos de cuaternización. Alquilo representa a este respecto preferentemente alquilo C_1-C_{24} . Se prefieren *N,N*-dialil-*N*-metilamina y compuestos de *N,N*-dialil-*N,N*-dimetilamonio, tal como por ejemplo los cloruros y bromuros.

Monómeros (M) adecuados son además heterociclos de nitrógeno vinil- y alilsustituídos, tal como *N*-vinilimidazol, *N*-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil- y alilsustituídos, tal como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de los mismos.

Monoolefinas C_2-C_8 adecuadas e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos dobles enlaces conjugados son por ejemplo etileno, propileno, isobutileno, isopreno, butadieno, etc.

Monómeros que presentan grupos urea adecuados son por ejemplo *N*-vinil- o *N*-alilurea o derivados de la imidazolidin-2-ona. Entre ellos figuran *N*-vinil- y *N*-alilimidazolidin-2-ona, *N*-viniloxietilimidazolidin-2-ona, *N*-(2-(met)acrilamidoetil)imidazolidin-2-ona, *N*-(2-(met)acriloxietil)imidazolidin-2-ona (= 2-ureido(met)acrilato), *N*-[2-((met)acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona, etc. Monómeros que presentan grupos urea preferidos son *N*-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y *N*-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. Se prefiere especialmente *N*-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (2-ureidometacrilat, UMA).

Los monómeros (M) mencionados anteriormente pueden usarse individualmente, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros.

Preferentemente, para la polimerización en emulsión se usan al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso, en particular al menos el 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), por lo menos de un monómero M1), que se selecciona entre ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con alcanoles C₁-C₂, compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C₁-C₃₀, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno y mezclas de los mismos (monómeros principales). Preferentemente los monómeros M1) se usan en una cantidad de hasta el 95 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), para la polimerización en emulsión.

Los monómeros principales M1) se seleccionan preferentemente entre (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *sec*-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de *n*-pentilo, (met)acrilato de *n*-hexilo, (met)acrilato de *n*-heptilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, estireno, 2-metilestireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Además de por lo menos un monómero principal M1) en la polimerización en emulsión por radicales para la producción de (DP) puede usarse por lo menos un monómero adicional M2), que se encuentra en general en menor medida (monómeros secundarios). Preferentemente, para la polimerización en emulsión se usan hasta el 60 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 40 % en peso, en particular hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), por lo menos de un monómero M2), que se selecciona entre ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y semiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, hidroxialquil(C₁-C₁₀)(met)acrilamidas y mezclas de los mismos. Preferentemente los monómeros M2), siempre que estén presentes, se usan en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 0,5 % en peso, en particular al menos el 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M), para la polimerización en emulsión.

De manera especialmente preferente, para la polimerización en emulsión se usan desde el 0,1 hasta el 60 % en peso, preferentemente del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 20 % en peso por lo menos de un monómero M2). Los monómeros M2) se seleccionan en especial de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-etilacrilamida, 2-hidroxi-etilmetacrilamida, metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de alilo, metacrilato de vinilo, metacrilato de hidroxibutenilo, ésteres alílicos o dialílicos del ácido maleico, poli(alilglicidil éter) y mezclas de los mismos, en forma de distintos productos de nombre Bisomer[®] de Laporte Performance Chemicals, UK. Entre ellos figura por ejemplo Bisomer[®] MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipolietilenglicol o UMA. De manera especialmente preferente AAEM se usan en cantidades del 0,1 al 20, preferentemente del 0,1 al 4,9 % en peso. Combinaciones de monómeros principales M1) especialmente adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo:

acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo;
 acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo, estireno;
 acrilato de *n*-butilo, estireno, (met)acrilato de butilo;
 acrilato de *n*-butilo, acrilato de etilhexilo, estireno.
 acrilato de *n*-butilo, estireno
 acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo

Las combinaciones de monómeros principales M1) especialmente adecuadas mencionadas anteriormente pueden combinarse con monómeros (M2) especialmente adecuados, que se seleccionan preferentemente entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, AAEM, UMA o Bisomer[®] y mezclas de los mismos.

Por una resina alquídica se entiende un poliéster, que está esterificado con un aceite secante, un ácido graso o similar (U. Poth, Polyester und resinas alquídicas, Vincentz Network 2005).

Por una resina alquídica acuosa se entiende especialmente una solución de resina alquídica diluible en agua, dado el caso tras neutralización, a base de una resina alquídica con un índice de acidez suficientemente alto de preferentemente 20-80 mg de KOH/g de resina alquídica fijo, y un peso molecular promedio de > 5000 y < 40000 Da, preferentemente > 8000 y < 35000 Da y de manera especialmente preferente > 10000 y < 35000 Da.

Los pesos moleculares se determinan con cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Por índice de acidez se entiende la cantidad de hidróxido de potasio, expresada en mg, que es necesaria para neutralizar 1 g de la muestra.

5 El aceite usado o el ácido graso es el componente que determina las propiedades. Permite una división según el contenido en triacilglicerol de ácido graso (contenido en aceite, longitud de aceite) en resinas alquídicas oleosas cortas con <40 %, resinas alquídicas oleosas medias con 40-60 % y resinas alquídicas oleosas largas con >60 % de triacilglicerol, con respecto a resina alquídica libre de disolvente (contenido en ácido graso dado el caso en calculado en triacilglicerol, factor aproximadamente 1,045) (contenido en aceite).

10 El contenido en sólido caracteriza según la práctica general el "contenido en principio activo" de la dispersión. La dispersión se seca habitualmente a una temperatura entre 100 y 140 °C hasta peso constante (véase la norma ISO 1625). El contenido en sólido indica la masa seca en comparación con la masa total (en %).

La masa seca comprende el polímero, emulsionantes y sales inorgánicas (a partir de la descomposición de iniciador y neutralización). Entre los constituyentes volátiles figuran el agua y los monómeros que no se hicieron reaccionar durante la polimerización.

15 El contenido en aceite de las resinas alquídicas usadas asciende al 25-55 %, el contenido en sólido asciende en la forma de suministro al 30-80 %, en la forma de uso (después de dilución con NH₃ o NaOH/agua) al 35-50 %.

Resinas alquídicas preferidas son por ejemplo los productos WorléeSol[®] 61A, WorléeSol[®] 61 E, WorléeSol[®] 65A de la empresa Worlee, y Synthalat[®] W46 o Synthalat[®] W48, de la empresa Synthopol.

20 Por una emulsión acuosa de resina alquídica o abreviado emulsión alquídica, se entienden resinas alquídicas que se mezclan dado el caso con emulsionantes, se dispersan en agua. En comparación con resinas alquídicas diluibles o solubles en agua son adecuados para ello también resinas alquídicas con mayores masas moleculares medias. [U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, página 183 y siguientes].

25 Por una emulsión acuosa de poliuretano-resina alquídica se entiende una resina alquídica modificada con poliuretano que se dispersó en agua. Una modificación de uretano puede tener lugar durante la síntesis de resina alquídica por ejemplo mediante la sustitución de una parte del anhídrido de ácido ftálico habitual por un diisocianato. [U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, página 205 y siguientes]. Una modificación con uretano puede tener lugar además mediante una reacción de una resina alquídica con un poliisocianato al menos difuncional. [Documento DE102006054237 Bayer MaterialScience AG].

30 Las emulsiones de resina alquídica preferidas se caracterizan por un contenido en aceite del 25-55 % y un índice de acidez de 20-60 mg de KOH/g.

Las emulsiones de resina alquídica preferidas o emulsiones de resina alquídica modificadas con poliuretano son WorléeSol[®] E 150 W, WorléeSol[®] E 280 W, WorléeSol[®] E 530 W o Worlée-Sol[®] E 927 W.

Preferentemente para la producción de la dispersión polimérica (DP) se usan emulsiones acuosas de resina alquídica o de poliuretano.

35 Durante la producción de las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención puede usarse además de los monómeros (M) mencionados anteriormente por lo menos un agente reticulante.

40 Los monómeros, que tienen una función de reticulación, son compuestos con al menos dos dobles enlaces no conjugados polimerizables, etilénicamente insaturados, en la molécula. Una reticulación puede tener lugar también por ejemplo mediante activación fotoquímica. Para ello puede usarse para la producción de (DP) adicionalmente por lo menos un monómero con grupos fotoactivables. Los fotoiniciadores pueden añadirse también por separado. Una reticulación puede tener lugar también por ejemplo mediante grupos funcionales, que con grupos funcionales complementarios para ello pueden proporcionar una reacción de reticulación química. A este respecto, los grupos complementarios pueden estar unidos ambos al polímero de emulsión o para la reticulación puede usarse un agente reticulante, que puede producir con grupos funcionales del polímero de emulsión, una reacción de reticulación química.

45 Agentes reticulantes adecuados son por ejemplo éster acrílico, éster metacrílico, alil éter o vinil éter de alcoholes al menos dihidroxilados. Los grupos OH de los alcoholes en los que se basan, pueden estar a este respecto completa o parcialmente esterificados o esterificados; los agentes reticulantes contienen en cambio al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

50 Ejemplos de los alcoholes en los que se basan son alcoholes dihidroxilados tal como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-en-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentan-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4- bis(hidroximetil)ciclohexano, neopentilglicolmonoéster de ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-

hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxiopropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiapentano-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares de en cada caso 200 a 10.000. Además de los homopolímeros del óxido de etileno u óxido de propileno pueden usarse también copolímeros de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros, que contienen incorporados grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes en los que se basan con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitano, azúcares tales como sacarosa, glucosa, manosa. Naturalmente, los alcoholes polihidroxilados pueden usarse también después de la reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los etoxilatos o propoxilatos correspondientes. Los alcoholes polihidroxilados pueden convertirse también en primer lugar mediante reacción con epíclorhidrina en los glicidil éteres correspondientes.

Agentes reticulantes adecuados adicionales son los ésteres vinílicos o los ésteres de alcoholes monohidroxilados, insaturados con ácidos carboxílicos C₃-C₆ etilénicamente insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitropentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinamílico, citronelol, alcohol crotilico o cis-9-octadecen-1-ol. En cambio, pueden esterificarse también los alcoholes monohidroxilados, insaturados, con ácidos carboxílicos polihidroxilados, por ejemplo ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Agentes reticulantes adecuados adicionales son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihidroxilados descritos anteriormente, por ejemplo el ácido oleico, ácido crotonico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

Como agentes reticulantes son adecuados además hidrocarburos de cadena lineal o ramificados, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que disponen de al menos dos dobles enlaces, que en el caso de los hidrocarburos alifáticos, no pueden estar conjugados, por ejemplo divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20.000.

Como agentes reticulantes son adecuados además las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y *N*-alilaminas de al menos aminas divalentes. Tales aminas son por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Así mismo son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, o ácidos carboxílicos al menos divalentes, tal como se describió anteriormente.

Así mismo son adecuadas como agente reticulante trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.

Son adecuados también compuestos de *N*-vinilo de derivados de urea, amidas al menos divalentes, cianuratos o uretanos, por ejemplo de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico, por ejemplo *N,N'*-diviniletilenurea o *N,N'*-divinilpropilenurea.

Agentes reticulantes adecuados adicionales son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Naturalmente pueden usarse también mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Preferentemente se usan agentes reticulantes solubles en agua.

Además, entre los monómeros de reticulación figuran también aquellos que, además de un doble enlace etilénicamente insaturado presentan un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo ceto o un grupo oxirano, que pueden reaccionar con un agente reticulante añadido. Preferentemente, en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos ceto o grupos aldehído. Los grupos ceto o grupos aldehídos están unidos al polímero preferentemente mediante copolimerización de compuestos copolimerizables, etilénicamente insaturados con grupos ceto o grupos aldehído. Compuestos de este tipo adecuados son acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, formilrestireno, éster alquílico de ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o aldehído, o de un grupo aldehído y un grupo ceto en el resto alquilo, comprendiendo el resto alquilo preferentemente en total de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo (met)acriloxialquilpropanales, tal como se describen en el documento DE-A-2722097. Además, son adecuadas también *N*-oxoalquil(met)acrilamidas, tal como se conocen por ejemplo por el documento US-A-4226007, el documento DE-A-2061213 o el documento DE-A-2207209. Se prefieren especialmente (met)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y en particular diacetonaacrilamida. En el caso de los agentes reticulantes se trata preferentemente de un compuesto con al menos dos grupos funcionales, en particular de dos a cinco grupos funcionales, que con los grupos funcionales del polímero, en especial los grupos ceto o aldehído, pueden producir una reacción de reticulación. Entre ellos figuran por ejemplo grupos hidrazida, hidroxilamina o éter de oxima o grupos amino como grupos funcionales para la reticulación de los grupos ceto o grupos aldehído. Compuestos adecuados con grupos hidrazida son por ejemplo hidrazidas de ácido policarboxílico con un peso molecular de hasta 500 g/mol. Compuestos de hidrazida especialmente preferidos son dihidrazidas de ácido dicarboxílico con preferentemente 2 a 10 átomos de C. Entre ellos figuran por ejemplo dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico,

dihidrazida de ácido sebácico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico y/o dihidrazida de ácido isoftálico. Son de particular interés: dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. Compuestos adecuados con grupos hidroxilamina o éter de oxima se mencionan por ejemplo en el documento WO 93/25588.

- 5 También mediante una aditivación correspondiente de la dispersión polimérica acuosa (DP) puede generarse adicionalmente una reticulación superficial. A esto pertenece por ejemplo la adición de un fotoiniciador o desecación. Como fotoiniciadores se tienen en cuenta aquellos que se excitan mediante luz solar, por ejemplo benzofenona o derivados de benzofenona. Para la desecación son adecuados los compuestos de metal recomendados para resinas alquídicas acuosas, por ejemplo a base de Co o Mn (resumen en U. Poth, Polyester y Alkydharze, Vincentz Network 10 2005, página 183 y siguientes).

El componente de reticulación se usan preferentemente en una cantidad del 0,0005 al 5 % en peso, preferentemente del 0,001 al 2,5 % en peso, en particular del 0,01 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización (inclusive el agente reticulante).

- 15 Una forma de realización especial son dispersiones poliméricas (DP), que no contienen incorporado por polimerización ningún agente reticulante.

La polimerización por radicales de la mezcla de monómeros (M) puede tener lugar en presencia de al menos un regulador. Los reguladores se usan preferentemente en una cantidad de uso del 0,0005 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,001 al 2,5 % en peso y en particular del 0,01 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización.

- 20 Como reguladores (reguladores de polimerización) se denominan en general compuestos con altas constantes de transferencia. Los reguladores aceleran las reacciones de transferencia de cadena y provocan por lo tanto una disminución del grado de polimerización de los polímeros resultantes, sin influir en la velocidad de reacción bruta. En el caso de los reguladores puede diferenciarse entre reguladores mono-, bi- o polifuncionales, en función del número de los grupos funcionales en la molécula, que pueden llevar a una o varias reacciones de transferencia de cadena. 25 Reguladores adecuados se describen por ejemplo en detalle por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, pág. II/81 - II/141.

Como reguladores son adecuados por ejemplo aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, *n*-butiraldehído, isobutiraldehído.

- 30 Así mismo, pueden usarse también como reguladores: ácido fórmico, sus sales o ésteres, tal como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio, y fosfato de hidroxilamonio.

Otros reguladores adecuados compuestos halogenados, por ejemplo halogenuros de alquilo tal como tetraclorometano, cloroformo, bromtriclometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuestos bencilicos tal como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

- 35 Otros reguladores adecuados son compuestos alílicos, tal como por ejemplo alcohol alílico, alil éteres funcionalizados, tal como aliletoxilatos, alquilalil éteres o monoalil éteres de glicerol.

Preferentemente, como reguladores se usan compuestos que contienen azufre en forma unida.

- 40 Compuestos de este tipo son por ejemplo hidrogenosulfitos inorgánicos, disulfitos y ditionitas o sulfuros orgánicos, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos y sulfonas. Entre ellos figuran sulfuro de di-*n*-butilo, sulfuro de di-*n*-octilo, sulfuro de difenilo, tiodiglicol, etiltioetanol, disulfuro de diisopropilo, disulfuro de di-*n*-butilo, disulfuro de di-*n*-hexilo, disulfuro de diacetilo, sulfuro de dietanol, trisulfuro de di-*t*-butilo, dimetilsulfóxido, sulfuro de dialquilo, disulfuro de dialquilo y/o sulfuro de diarilo.

- 45 Son adecuados como reguladores de polimerización además tioles (compuestos, que contienen azufre en forma de grupos SH, también denominados como mercaptanos). Se prefieren como reguladores mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos. Ejemplos de estos compuestos son aliltioglicolatos, etiltioglicolato, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerol, ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos tal como *n*-butilmercaptano, *n*-hexilmercaptano o *n*-dodecilmercaptano.

- 50 Ejemplos de reguladores bifuncionales, que contienen dos átomos de azufre en forma unida son tioles bifuncionales, tal como por ejemplo ácido dimercaptopropanosulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, bistioglicolatos de etilenglicol y bis-tioglicolato de butanodiol. Ejemplos de reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma unida. Ejemplos de ello son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Todos los reguladores mencionados pueden usarse individualmente o en combinación entre sí. Una forma de

realización especial se refiere a dispersiones poliméricas DP, que se producen mediante polimerización en emulsión por radicales sin adición de un regulador.

Para la producción de los polímeros pueden polimerizarse los monómeros con ayuda de iniciadores que forman radicales.

- 5 Como iniciadores para la polimerización por radicales pueden usarse los peroxocompuestos y/o compuestos azo habituales para ello, por ejemplo peroxidisulfatos alcalinos o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-*terc*-butilo, perbenzoato de *terc*-butilo, perpivalato de *terc*-butilo, hexanoato de *terc*-butilperoxi-2-etilo, permaleinato de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(*o*-toluilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, isobutirato de *terc*-butilo, peracetato de *terc*-butilo, peróxido de di-*terc*-amilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano) o 2-2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo). Son adecuadas también mezclas de estos iniciadores.

- 15 Como iniciadores pueden usarse también sistemas de iniciador de reducción/oxidación (= red-ox). Los sistemas de iniciador red-ox se componen de al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, tal como acetonbisulfito o agentes de reducción tal como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador red-ox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Sistemas de iniciador red-ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de *terc*-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de *terc*-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a todos los monómeros de polimerización. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

- 30 La producción de la dispersión polimérica (DP), tiene lugar habitualmente en presencia de por lo menos un compuesto tensioactivo. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

- 35 Como emulsionantes son adecuados emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como no iónicos. Preferentemente, como sustancias tensioactivas se usan emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran habitualmente por debajo de los de coloides protectores.

- 40 Emulsionantes no iónicos útiles son emulsionantes aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄-C₁₀), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de OE: 3 a 100, resto alquilo: C₈-C₃₆) así como homopolímeros y copolímeros poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Éstos pueden contener las unidades de óxido de alquileo distribuidas de manera estadística o añadidos por polimerización en forma de bloques. Son muy adecuados por ejemplo copolímeros de bloque de OE/OP. Preferentemente se usan etoxilatos de alcanoles de cadena larga (resto alquilo C₁-C₃₀, grado de etoxilación medio de 5 a 100) y entre ellos de manera especialmente preferente aquellos con un resto alquilo C₁₂-C₂₀ lineal y un grado de etoxilación medio de 10 a 50 así como monoalkilfenoles etoxilados.

- 45 Emulsionantes aniónicos adecuados son por ejemplo sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈-C₂₂), de semiésteres de ácido sulfúrico o de ácido fosfórico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 2 a 50, resto alquilo: C₁₂-C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉-C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192-208). Como emulsionantes aniónicos son adecuados así mismo éter de bis(ácido fenilsulfónico) o sus sales de metal alcalino o de amonio, que portan en uno o ambos anillos aromáticos un grupo alquilo C₄-C₂₄. Estos compuestos se conocen en general, por ejemplo por el documento US-A-4.269.749, y pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

- 55 Otros emulsionantes son los ésteres, es decir los mono- y diésteres, del ácido fosfórico con dado el caso alcanoles C₈-C₃₀ alcoxilados hasta 20 veces, en especial los monoésteres. Con frecuencia, se proporcionan los monoésteres y los diésteres como mezcla uno junto a otro.

Otros emulsionantes adecuados son también los diésteres del ácido fosfórico, que están esterificados una vez con

un alcohol C₈-C₃₀ alcoxlado dado el caso hasta 20 veces y adicionalmente una vez con un alcohol C₁-C₃₀ distinto del mismo, preferentemente con un alcohol C₁-C₇.

Se prefieren como emulsionantes compuestos de fórmula general C_sH_{2s+1}O(CH₂CH₂O)_t-P(=O)(OH)₂, en la que s representa 6 a 30 y t representa 0 a 20.

5 Se prefieren como emulsionantes por ejemplo

Maphos 24 T (C₁₀H₂₁O(CH₂CH₂O)₄-P(=O)(OH)₂) y

Maphos 10 T (fosfato de (2-etilhexilo)), ambos de BASF BTC.

10 Otros emulsionantes adecuados son también los tipos Lutensit[®] de BASF SE, tal como por ejemplo Lutensit[®] A-EP (alcoxlado de alcohol graso, éster de ácido fosfórico) o también Lutensit[®] HC9812 (etoxilato de alcohol graso, éster de ácido fosfórico, polímero).

15 Las dispersiones poliméricas (DP) a acuerdo con la invención contienen en general hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en peso por lo menos de un emulsionante, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización en emulsión. Las dispersiones poliméricas (DP) de acuerdo con la invención contienen en general por lo menos el 0,05 % en peso, preferentemente por lo menos el 0,1 % en peso por lo menos de un emulsionante, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización en emulsión.

Emulsionantes catiónicos adecuados son preferentemente halogenuros de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de *N*-alquil(C₆-C₂₀)-piridinas, -morfolinias o -imidazoles, por ejemplo cloruro de *N*-laurilpiridinio.

20 La cantidad de emulsionante asciende en general aproximadamente a del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros que van a polimerizarse.

25 A las dispersiones poliméricas (DP) pueden añadirse además sustancias auxiliares y aditivos habituales. Entre ellas figuran por ejemplo las sustancias de ajuste del valor de pH, agentes de reducción y blanqueantes, tal como por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico (por ejemplo Rongalit[®] C de BASF SE), formadores de complejos, desodorantes, sustancias saborizantes, sustancias aromáticas y modificadores de la viscosidad, tal como alcoholes, por ejemplo glicerol, metanol, etanol, *terc*-butanol, glicol etc. Estas sustancias auxiliares y aditivos pueden añadirse a las dispersiones poliméricas en el recipiente, una de las entradas o después de concluir la polimerización.

30 La polimerización tiene lugar en general a temperaturas en un intervalo de 0 a 150 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, de manera especialmente preferente de 30 a 95 °C. La polimerización tiene lugar preferentemente a presión normal, sin embargo es posible también una polimerización a presión elevada, por ejemplo la presión propia de los componentes usados para la polimerización. En una realización adecuada la polimerización tiene lugar en presencia por lo menos de un gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno o argón.

35 El medio de polimerización puede componerse tanto sólo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tal como metanol. Preferentemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo tanto como proceso por lotes como también en forma de un procedimiento de alimentación, inclusive el modo de proceder por etapas o en gradiente. Preferentemente el procedimiento de alimentación, en el que se dispone previamente una parte de la preparación de polimerización o también una semilla de polímero, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se suministra el resto de la preparación de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas especialmente, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, de manera continua, por etapas o con superposición de una caída de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización.

40 La manera en la que el iniciador se añade en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización, se conoce por el experto medio. Puede disponerse previamente tanto por completo en el recipiente de polimerización, como también a medida que se usan su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales de manera continua o por etapas. En detalle, esto depende de manera en sí conocida por el experto medio tanto de la naturaleza química del sistema de iniciador como de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone previamente una parte y el resto se suministra a medida del consumo de la zona de polimerización.

50 Las dispersiones generadas en la polimerización pueden someterse a continuación del proceso de polimerización de un tratamiento posterior físico o químico (desodorización química). Tales procedimientos son por ejemplo los procedimientos conocidos para la reducción de monómeros residuales, tal como por ejemplo el tratamiento posterior mediante adición de iniciadores de polimerización o mezclas de varios iniciadores de polimerización a temperaturas adecuadas, un tratamiento posterior de la solución de polímero por medio de vapor de agua o vapor de amoniaco, o separación con gas inerte o tratamiento de la mezcla de reacción con reactivos oxidantes o reductores,

55

procedimientos de adsorción tal como la adsorción de impureza en medios seleccionados tal como por ejemplo carbón activo o una ultrafiltración.

5 La dispersión polimérica acuosa de acrilato-resina alquídica (DP) presenta habitualmente un contenido en sólido del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso, con respecto a la dispersión polimérica inclusive resina alquídica soluble en agua usada o emulsión acuosa de resina alquídica usada o emulsión de poliuretano-resina alquídica. El contenido en sólido asciende en una realización especial al 30-55 % en peso, preferentemente del 35 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 50 % en peso, con respecto a la dispersión polimérica acuosa de acrilato-resina alquídica inclusive resina alquídica soluble en agua usada o emulsión acuosa de resina alquídica usada o emulsión de poliuretano-resina alquídica.

10 La temperatura de transición vítrea T_g teórica de la parte de acrilato de la dispersión polimérica de acrilato-resina alquídica es preferentemente menor que 50 °C pero mayor que 20 °C, de manera especialmente preferente menor que 40 °C pero mayor que 20 °C, en particular menor que 30 °C pero mayor que 20 °C.

15 Por la temperatura de transición vítrea T_g se entiende en este caso la "temperatura de punto medio" determinada de acuerdo con la norma ASTM D 3418-82 mediante termografía diferencial (DSC) (véase Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, página 169 así como Zosel, Farbe y Lack 82 (1976), páginas 125-134, véase también la norma DIN 53765).

De acuerdo con Fox (véase Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Weinheim (1980), páginas 17, 18) puede calcularse la temperatura de transición vítrea T_g .

20 Para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débiles o no reticulados en grandes masas moleculares es válido en buena aproximación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

25 en la que X_1, X_2, \dots, X_n significan las fracciones de masa 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros contruidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Estos últimos se conocen por ejemplo por Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5ª ed. Weinheim, Vol. A 21 (1992) pág. 169 o por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3ª ed, J. Wiley, Nueva York 1989.

La dispersión polimérica acuosa (DP) obtenida puede usarse como tal o mezclada con polímeros adicionales, por regla general filmógenos, como composición de aglutinante en agentes de revestimiento acuosos, tal como mezclas de pintura o de barniz.

30 Un objeto adicional de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene por lo menos una dispersión (DP), tal como se definió anteriormente, que contiene una resina alquídica soluble acuosa o una emulsión acuosa de resina alquídica o emulsión de poliuretano-resina alquídica. A este respecto, las resinas alquídicas solubles en agua o las emulsiones acuosas de resina alquídica o emulsiones de poliuretano-resina alquídica con el acrilato, tal como se definió anteriormente, se hace reaccionar a continuación de la polimerización de acrilato por radicales o del tratamiento posterior químico posterior a la polimerización de acrilato por radicales (desodorización).

35 Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención se usan preferentemente en agentes de pintar acuosos. Estos agentes de pintar se encuentran por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (barniz claro) o de un sistema pigmentado. El porcentaje de los pigmentos puede describirse mediante la concentración en volumen de pigmento (CVP). La CVP describe la relación del volumen de pigmentos (V_P) y cargas (V_F) con respecto al volumen total, consiste en los volúmenes de aglutinante (V_B), pigmentos y cargas de una película de revestimiento seca en porcentaje: $CVP = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Los agentes de pintar pueden dividirse por medio de la CVP por ejemplo tal como sigue:

pintura de interior altamente cargada, resistente al lavado, color blanco/mate	aprox. 85
pintura de interior, resistente al frote, color blanco/mate	aprox. 80
pintura semibrillante, mate satinada	aprox. 35
pintura semibrillante, brillante satinada	aprox. 25
pintura de alto brillo	aprox. 15-25
pintura de fachadas exteriores, color blanco	aprox. 45-55
barniz claro	0

45 Un objeto adicional de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene:

- por lo menos una dispersión (DP), tal como se definió anteriormente,

- dado el caso por lo menos una carga inorgánica y/o por lo menos un pigmento inorgánico,
- dado el caso por lo menos un agente auxiliar habitual, y
- agua.

5 El porcentaje de (DP) en el agente de revestimiento anterior se refiere a sólido, es decir, al polímero de acrilato-resina alquídica sin agua.

10 Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención en forma de una composición acuosa se usan preferentemente como agente de pintar. Una forma de realización son agentes de pintar en forma de un barniz claro. Una forma de realización adicional son agentes de pintar en forma de una pintura de dispersión. Los agentes de revestimiento pigmentados de acuerdo con la invención se encuentran preferentemente en forma de una pintura acuosa de brillo satinado o de una pintura de alto brillo.

15 A continuación se explica la composición de una pintura de dispersión habitual. Las pinturas de dispersión contienen por regla general del 30 al 75 % en peso y preferentemente del 40 al 65 % en peso de constituyentes no volátiles. Por ellos se entienden todos los constituyentes para la preparación que no son agua, al menos en cambio la cantidad total de aglutinante, carga, pigmento, disolventes poco volátiles (punto de ebullición por encima de 250 °C), por ejemplo plastificante, y agentes auxiliares poliméricos. De estos corresponden aproximadamente

- a) del 3 al 90 % en peso, en particular del 10 al 60 % en peso, a la dispersión polimérica finamente dividida (DP), tal como se definió anteriormente,
- b) del 0 al 85 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, en particular del 10 al 50 % en peso, a por lo menos un pigmento inorgánico,
- 20 c) del 0 al 85 % en peso, en particular del 5 al 60 % en peso, a cargas inorgánicas y
- d) del 0,1 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 20 % en peso, a agente auxiliar habitual, y agua hasta el 100 % en peso.

25 De manera especialmente preferente las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son adecuadas para la producción de pinturas de dispersión de alto brillo. Éstas se caracterizan por regla general por una concentración en volumen de pigmento CVP en el intervalo del 12 al 30 %. Pero también para pinturas de fachadas con una CVP en el intervalo de 30 a 65 o pinturas de interior con una CVP en el intervalo de 65 a 80 son las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención especialmente adecuadas.

30 Entre los pigmentos figuran pigmentos blancos inorgánicos tal como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, Lithopone (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, por ejemplo óxidos de hierro, negro de humo, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón de Kassel, rojo de toluidina, Pararot, amarillo Hansa, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como

35 pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y complejos de metal. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, tal como las dispersiones Rhopaque®.

40 Cargas adecuados son por ejemplo silicatos de aluminio, tal como feldespatos, silicatos, tal como caolín, talco, biotita, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, tal como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o cretas, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, tal como sulfato de calcio, dióxido de silicio etc. En agentes de pintar se prefieren según la naturaleza cargas finamente divididas. Los cargas pueden usarse como componentes individuales. En la práctica han dado especialmente buen resultado sin embargo mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los agentes de pintar brillantes presentan por regla general sólo pequeñas cantidades de cargas muy finamente divididas o no contienen ninguna carga.

45 Los cargas finamente divididas pueden usarse también para aumentar el poder de cubrición y/o para ahorrar en pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cubrición del tono de color y de la profundidad de color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

50 Entre los agentes auxiliares habituales figuran, además de los emulsionantes usados en la polimerización, agentes humectantes o de dispersión, tal como aminoalcoholes, por ejemplo 2-amino-2-metil-propanol-1, o copolímeros de bloque con bloques, de por ejemplo poli-OE, hidrófobos e hidrófilos, fosfatos de sodio, de potasio o de amonio, sales de metal alcalino y sales de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico, polifosfonatos, tal como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico sódico así como sal de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

55 Agentes auxiliares adecuados adicionales son agentes de nivelación, agentes de mateado, aditivos para mejorar la resistencia de bloque y contra arañazos, antiespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son por ejemplo espesantes asociativos, tal como espesantes de poliuretano y espesantes de acrilato modificados de manera hidrófoba. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,6 % en peso de espesantes, con respecto al contenido en sólido del agente

de pintar.

5 La producción de los agentes de pintar de acuerdo con la invención tiene lugar de manera conocida mediante mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales para ello. Ha dado buen resultado preparar a partir de los pigmentos, agua y dado el caso los agentes auxiliares, una pasta acuosa o dispersión, y a continuación sólo mezclar el aglutinante polimérico, es decir, por regla general, la dispersión acuosa del polímero, con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

10 Los agentes de pintar de acuerdo con la invención contienen por regla general del 30 al 75 % en peso y preferentemente del 40 al 65 % en peso de constituyentes no volátiles. Por ellos se entienden todos los constituyentes de la preparación que no son agua, pero al menos la cantidad total de aglutinante, pigmento y agente auxiliar. En el caso de los constituyentes volátiles se trata principalmente de agua.

El agente de pintar de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo mediante extensión, pulverización, inmersión, aplicación con rodillo, aplicación con rasqueta, etc.

Los agentes de pintar de acuerdo con la invención se usan en el sector de los revestimientos decorativos para superficies brillantes y de alto brillo. Sustratos pueden ser madera, metal, plástico, papel u otros.

15 El agente de pintar se emplea por ejemplo para partes interiores de edificios, por ejemplo paredes interiores, puertas interiores, revestimientos de madera, pasamanos de escalera, muebles. O también en la zona exterior por ejemplo para el revestimiento de barandillas de balcón, vallas, ventanas, tablares, casetas de jardín, muebles de jardín, etc.

20 Los agentes de pintar de acuerdo con la invención se caracterizan por una manipulación sencilla, buenas propiedades de procesamiento y una alta capacidad de cobertura. Los agentes de pintar son pobres en sustancias perjudiciales. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una resistencia al agua adecuada, buena adherencia en húmedo, en particular también sobre pinturas alquídicas, buena resistencia de bloque, una buena capacidad de repintado y muestran en la aplicación una evolución adecuada. El aparato de trabajo usado puede lavarse fácilmente agua.

La invención se explica en detalle por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

25 Ejemplos

1. Producción de lacas acuosas

30 Los componentes individuales (prueba del fabricante véase la Tabla 1) se dosificaron en la cantidad (partes en peso) y el orden, tal como se indica en la Tabla 2, con agitación con un agitador de disco dentado. Después de la adición del pigmento de dióxido de titanio se aumentó la velocidad de giro hasta 2000 rpm y se dispersó hasta que la pasta de pigmento era lisa, es decir, estaba libre de grumos. Entonces, si era necesario, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se añadieron los componentes restantes a velocidad de giro reducida.

Tabla 1

Función	Nombre	Fabricante
Agente de dispersión	Disperbyk® 190 (copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos activos de pigmento)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Antiespumante	Byk® 020 (Polisiloxano)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex® 902W (copolímero de poli(éter-siloxano) que contiene ácido silícico)	Tego Chemie, Essen
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Espesante	DSX 2000 y DSX 1514 (espesante asociativo a base de poliuretano)	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

Tabla 2: Formulación de los agentes de revestimiento acuosos

Componente	Nombre	Cantidad [g]
Agua		10,72
Antiespumante	Byk [®] 020	0,96
Agente de dispersión	Disperbyk [®] 190	4,7
Espesante	DSX 2000/1514 (1:0,3)	2,46
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos [®] 2190	47,16
Pasta		66
Agua		7,7
Disolvente	Propilenglicol	4,36
Antiespumante	Tego Airex [®] 902W	0,04
Aglutinante		121,9
Total		200,0

2. Ensayo de la laca acuosa (agente de revestimiento)

5 La determinación del brillo del agente de pintar tiene lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2813: El agente de pintar se aplica con 240 µm de anchura del intersticio sobre una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. La probeta se inserta en un reflectómetro calibrado de tipo haze-gloss (empresa Byk-Gardner, Geretsried) y se lee el valor del reflectómetro a 20 y 60° de ángulo de incidencia así como el haze (neblina). El valor del reflectómetro determinado es una medida para el brillo (cuanto mayor es el valor, mayor es el brillo).

10 Ejemplo comparativo 1

En un recipiente de polimerización con equipo de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

Recipiente: 116 g de agua
 19,2 g de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en sólido del 33 %
 y
 un tamaño de partícula medio de 30 nm
 1,5 g de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio

15 y se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura, el 10 % de la alimentación 3 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 y 2 en 180 min y en paralelo a esto la cantidad restante de la alimentación 3 en 195 min.

Alimentación 1: 79,5 g de agua
 51,2 g de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio
 117 g de acrilato de *n*-butilo
 97,1 g de metacrilato de metilo
 65,5 g de estireno
 13,5 g de metacrilato de acetoacetoxietilo
 Alimentación 2: 371 g de una solución acuosa al 42,5 % de WorléeSol 61 E, que se neutralizó previamente con solución acuosa de amoníaco al 25%
 Alimentación 3: 72,2 g de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar la alimentación 3 se polimerizó posteriormente a continuación durante 30 min y se neutralizó con 0,51 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco. Después se añadieron 5,42 g de una solución acuosa al 5 % de peróxido de hidrógeno y se dosificaron 2,3 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico (ASCS) en 60 min.

A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 μm . Se obtuvieron 1,04 kg de una dispersión al 45 %.

Ejemplo 1

5 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

Recipiente:	116 g	de agua
	19,2 g	de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en sólido del 33 %
		y
		un tamaño de partícula medio de 30 nm
	1,5 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio

y se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura el 10 % de la alimentación 3 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 en 180 min y en paralelo a esto la cantidad restante de alimentación 3 en 195 min.

Alimentación 1:	79,5 g	de agua
	51,2 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio
	117 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
	97,1 g	de metacrilato de metilo
	65,5 g	de estireno
	13,5 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo
Alimentación 2:	393 g	de una solución acuosa al 42,5 % de WorléeSol 61E, que se neutralizó previamente con solución acuosa de amoníaco al 25%
Alimentación 3:	72,2 g	de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato de sodio

10 Al finalizar la alimentación 3 se dosificaron 22,6 g de agua de lavado y a continuación se polimerizó posteriormente durante 30 min. La alimentación 2 se dosificó en 1 h y a continuación se neutralizó con 1,81 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco.

15 A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 μm . Se obtuvieron 1,04 kg de una dispersión al 45 %.

Ejemplo 2

Tal como el Ejemplo 1, pero la dosificación de la alimentación 2 en 2 h.

Ejemplo 3

Tal como el Ejemplo 1, pero la dosificación de la alimentación 2 en 3 h.

20 Ejemplo 4

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

Recipiente:	116 g	de agua
	19,2 g	de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en sólido del 33 %
		y
		un tamaño de partícula medio de 30 nm
	1,5 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio

25 y se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura el 10 % de la alimentación 3 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 en 180 min y en paralelo a esto la cantidad restante de alimentación 3 en 195 min.

Alimentación 1:	79,5 g	de agua
	51,2 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio
	117 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
	97,1 g	de metacrilato de metilo
	65,5 g	de estireno
	13,5 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo

Alimentación 2:	393 g	de una solución acuosa al 42,5 % de WorléeSol 61 E, que se neutralizó previamente con solución acuosa de amoníaco al 25%
Alimentación 3:	72,2 g	de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato de sodio

5 Al finalizar la alimentación 3 se dosificaron 22,6 g de agua de lavado y a continuación se polimerizó posteriormente durante 30 min. Después se añadieron 5,42 g de una solución acuosa al 5 % de peróxido de hidrógeno y se dosificaron 2,3 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico (ASCS) en 1 h. La alimentación 2 se dosificó en 1 h y a continuación se neutralizó con 1,81 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco.

A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,04 kg de una dispersión al 45 %.

Ejemplo 5

Tal como el Ejemplo 4, pero la dosificación de la alimentación 2 en 2 h.

10 Ejemplo 6

Tal como el Ejemplo 4, pero la dosificación de la alimentación 2 en 3 h.

Uso de una emulsión acuosa de resina alquídica modificada con poliuretano

Ejemplo comparativo 2

15 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

Recipiente:	116 g	de agua
	19,2 g	de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en sólido del 33 % y un tamaño de partícula medio de 30 nm
	1,5 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio

y se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura el 10 % de la alimentación 3 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 y 2 en 180 min y en paralelo a esto la cantidad restante de alimentación 3 en 195 min.

Alimentación 1:	55,3 g	de agua
	51,2 g	de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio
	117 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
	97,1 g	de metacrilato de metilo
	65,5 g	de estireno
	13,5 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo
Alimentación 2:	395 g	de WorléeSol® E 150 W
		de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato de sodio
Alimentación 3:	72,2 g	

20 Al finalizar la alimentación 3 se polimerizó posteriormente a continuación durante 30 min y se neutralizó con 1,81 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco. Después se añadieron 5,42 g de una solución acuosa al 5 % de peróxido de hidrógeno y se dosificaron 2,3 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico (ASCS) en 60 min. Se neutralizó con 0,9 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 %. A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,04 kg de una dispersión al 45 %.

25

Ejemplo 7

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

Recipiente: 116 g de agua
 19,2 g de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en sólido del 33 % y un tamaño de partícula medio de 30 nm
 1,5 g de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio

5 y se calentó con agitación hasta 85 °C. A continuación se añadió, manteniendo esta temperatura el 10 % de la alimentación 3 y se agitó durante 5 min. Después se dosificó la alimentación 1 en 180 min y en paralelo a esto la cantidad restante de alimentación 3 en 195 min.

Alimentación 1: 55,3 g de agua
 51,2 g de una solución al 15 % de laurilsulfato de sodio
 117 g de acrilato de *n*-butilo
 97,1 g de metacrilato de metilo
 65,5 g de estireno
 13,5 g de metacrilato de acetoacetoxietilo
 Alimentación 2: 395 g de WorléeSol® E 150 W
 Alimentación 3: 72,2 g de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato de sodio

10 Tras finalizar la alimentación 3 se dosificaron 22,6 g de agua de lavado y a continuación se polimerizó posteriormente durante 30 min. Se neutralizó con 1,81 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 % y se agitó durante cinco minutos. Después se añadieron 5,42 g de una solución acuosa al 5 % de peróxido de hidrógeno y se dosificaron 2,3 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico (ASCS) en 1 h. La alimentación 2 se dosificó en 1 h y a continuación se neutralizó con 0,9 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 %. A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvieron 1,04 kg de una dispersión al 45 %.

15 Resultados

Ejemplo	Total Monómeros restantes	Brillo 20°	Brillo 60°	Neblina
Ejemplo comparativo 1	8951 ppm	79	91	38
Ejemplo 1	2530 ppm	79	91	97
Ejemplo 2	1870 ppm	78	90	55
Ejemplo 3	1630 ppm	79	91	46
Ejemplo 4	1380 ppm	85*	92*	0*
Ejemplo 5	730 ppm	77	91	57
Ejemplo 6	750 ppm	79	91	55
Ejemplo comparativo 2	7560 ppm	52	81	135
Ejemplo 7	1080 ppm	62	86	109

*Secado durante 1 d a TA, entonces 14 d a 50 °C

El total de los monómeros restantes se refiere a los híbridos de acrilato-resina alquídica; Los valores de brillo y de neblina se refieren al barniz producida según la formulación de la Tabla 2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una dispersión polimérica acuosa (DP) mediante polimerización en emulsión por radicales de
- 5 (a) al menos un monómero α,β -etilénicamente insaturado (M)
 (b) así como dado el caso por lo menos un monómero adicional (M1) para dar un polímero (P)
 (c) dado el caso desodorización química posterior y
 (d) adición de al menos una resina alquídica soluble en agua con un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 40.000 Da o de al menos una emulsión acuosa de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica, caracterizado porque la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica tiene lugar o bien a continuación de la polimerización de M y M1, con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h o a continuación de la desodorización química con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h, ascendiendo la temperatura durante la adición a de 60 a 99 °C.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica tiene lugar a continuación de la polimerización de M y M1, con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica tiene lugar a continuación de la desodorización química con un tiempo de agitación posterior de 0-2 h.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la temperatura durante la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica asciende a de 70 a 95 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la temperatura durante la adición de la resina alquídica o de la emulsión de resina alquídica o de poliuretano-resina alquídica asciende a de 80 a 90 °C.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como alquida se usan una emulsión acuosa de alquida o de poliuretano-alquida.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los monómeros principales M1 se seleccionan de combinaciones del grupo
 acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo;
 acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo, estireno;
 acrilato de *n*-butilo, estireno, (met)acrilato de butilo;
 acrilato de *n*-butilo, acrilato de etilhexilo, estireno;
 acrilato de *n*-butilo, estireno o
 acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** como monómeros M2 usados en combinación con los monómeros M1 de acuerdo con la reivindicación 6 son ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, AAEM, UMA o Bisomer ® o mezclas de los mismos.
- 40 9. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la resina alquídica acuosa presenta un índice de acidez de 20-80 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en peso de > 5000 y < 40000 Da y un contenido en aceite del 25-55 %.
10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la emulsión acuosa de resina alquídica presenta un índice de acidez de 20-60 mg de KOH/g y un contenido en aceite del 25-55 %.
- 45 11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la dispersión polimérica acuosa (DP) contiene hasta el 20 % en peso, por lo menos de un emulsionante, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización en emulsión.
12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la temperatura de transición vítrea T_g de la parte de acrilato de la dispersión polimérica de acrilato-alquida (DP) es menor que 50 °C pero mayor que 20 °C.
- 50 13. Uso de una dispersión polimérica acuosa (DP) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como aglutinante en agentes de pintura.
14. Uso de una dispersión polimérica acuosa (DP) de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso del agente de pintar se trata de un barniz claro o una pintura de dispersión.

15. Uso de una dispersión polimérica acuosa (DP) de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** en el caso del agente de pintura se trata de un barniz claro de alto brillo o una pintura de dispersión de alto brillo.
16. Agente de revestimiento en forma de una composición acuosa, que contiene:
- 5
- por lo menos una dispersión polimérica (DP), de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,
 - dado el caso por lo menos una carga inorgánica y/o por lo menos un pigmento inorgánico,
 - dado el caso por lo menos un agente auxiliar habitual y
 - agua.
17. Pintura de dispersión que contiene
- 10
- a) del 3 al 90 % en peso, de dispersión polimérica finamente dividida (DP), de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12,
 - b) del 0 al 85 % en peso, de por lo menos un pigmento inorgánico,
 - c) del 0 al 85 % en peso, de cargas inorgánicas y
 - d) del 0,1 al 40 % en peso, de agentes auxiliares habituales, y agua hasta el 100 % en peso.
- 15
18. Pintura de dispersión de acuerdo con la reivindicación 17, **caracteriza porque** la concentración en volumen de pigmento se encuentra en el intervalo del 12 al 30 %.
19. Procedimiento para aumentar el brillo de un revestimiento a base de una dispersión polimérica acuosa (DP) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.