

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 733**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/00** (2006.01)

**C09D 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009 E 09756495 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2370516**

54 Título: **Composición acuosa de aglutinantes que contiene oligómeros**

30 Prioridad:

**01.12.2008 EP 08170342**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN;  
DERSCH, ROLF y  
BAAH, FELIX**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 545 733 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

Composición acuosa de aglutinantes que contiene oligómeros

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa de aglutinantes que contiene una dispersión polimérica acuosa y oligómeros con un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350, así como agentes de recubrimiento que contienen una composición de aglutinantes de este tipo. La invención se refiere además al uso de oligómeros hidrosolubles en mezcla con dispersiones poliméricas acuosas en agentes de recubrimiento que producen recubrimientos con brillo aumentado y a un procedimiento para fabricar recubrimientos con brillo aumentado.

Según su capacidad para reflejar la luz, se dividen los recubrimientos habitualmente en cuatro categorías (norma DIN EN 13300):

- 10
1. "brillantes" con un valor de reflectómetro  $\geq 60$  a un ángulo de medición de  $60^\circ$ ,
  2. "brillo medio" con un valor de reflectómetro  $< 60$  a un ángulo de medición de  $60^\circ$  y  $\geq 10$  a  $85^\circ$ ,
  3. "mate" con un valor de de reflectómetro  $< 10$  a un ángulo de medición de  $85^\circ$  y
  4. "mate apagado" con un valor de de reflectómetro  $< 5$  a un ángulo de medición de  $85^\circ$ .

15 La calidad de agentes de recubrimiento no pigmentados y especialmente pigmentados a base de dispersiones poliméricas acuosas depende decisivamente del brillo de los recubrimientos obtenidos. Por lo tanto, no han faltado ensayos para mejorar el mismo mediante aditivos adecuados. A menudo estos aditivos presentan, no obstante, la desventaja de que muestran una determinada volatilidad, lo que tiene un efecto negativo sobre la proporción de compuestos orgánicos volátiles (COV) de los recubrimientos obtenidos a partir de los mismos.

20 El documento EP 693 540 enseña un agente de recubrimiento en aerosol a base de una solución alcohólica/acuosa de un poliacrilato termoplástico que puede contener copolímeros de acrilato hidrosolubles con pesos moleculares en el intervalo de 800 a 10.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea de alrededor de  $45^\circ\text{C}$ . Es esencial para el recubrimiento con aerosol que el polímero sea soluble, ya que de otro modo se producen problemas al pulverizarlo. Los copolímeros de acrilato añadidos se usan con respecto al poliacrilato en relaciones en peso de 40/60 a 60/40. En caso de adición de cantidades elevadas de este tipo de copolímeros de acrilato hidrosolubles se puede observar un aumento del brillo.

25 El documento EP 525 977 describe una pintura acuosa para señalización vial que contiene un polímero aglutinante constituido por un poliacrilato y un polímero auxiliar. El polímero auxiliar es un oligómero constituido por estirenos y dado el caso ácido acrílico sustituido. El poliacrilato se produce en una polimerización en emulsión en presencia del polímero auxiliar, que actúa como coloide protector. Para producir un polímero aglutinante exento de emulsionantes de este tipo es necesario según este documento el 25 % en peso de polímero auxiliar con respecto al contenido total de sólidos del aglutinante.

30 El documento WO 2006/079453 enseña barnices de alto brillo a base de agua que contienen oligómeros no reticulables con un peso molecular de 5000 a 15.000 daltons y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $0$  a  $50^\circ\text{C}$  y una dispersión polimérica con un peso molecular promedio superior a 53.000 daltons y una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $10$  a  $40^\circ\text{C}$ .

35 El documento WO 03/082999 describe una formulación de pintura a base de agua que contiene una mezcla de un oligómero de bajo peso molecular no reticulable con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de  $-50$  a  $20^\circ\text{C}$  y un polímero de alto peso molecular. El uso de oligómeros de bajo peso molecular no reticulables causa un tiempo abierto prolongado de la formulación de pintura.

40 El documento WO 2006/118974 describe la fabricación de aglutinantes acuosos mediante una polimerización en emulsión de varias etapas para el uso de composiciones de recubrimiento. A este respecto, se forman en una primera etapa polímeros con un índice de acidez  $< 60$  y a continuación se neutralizan. En presencia de estos polímeros se lleva a cabo una segunda etapa de polimerización en emulsión.

45 El documento JP 2007145990 describe dispersiones y sus películas con buena resistencia al agua y alto brillo. La polimerización se realiza en presencia del 20 % en peso de un copolímero soluble en bases como coloide de protección.

50 El documento WO 2005121595 describe una dispersión polimérica en varias etapas para la producción de aglutinantes endurecibles por UV para composiciones de recubrimiento. Para ello se producen en una primera etapa oligómeros a base de acrilato o metacrilato y se neutralizan parcialmente, a continuación se hacen reaccionar en su presencia otros monómeros y finalmente se reticulan con otro componente bifuncional. El oligómero de la primera etapa se usa, a este respecto, con el polímero de la segunda etapa en cantidades aproximadamente iguales o en exceso.

La presente invención se base en el objetivo de proporcionar composiciones de aglutinantes acuosas para su uso en composiciones de recubrimiento con brillo aumentado. Estas deberían, a este respecto, servir especialmente para aumentar el brillo de pinturas de alto brillo a base de dispersiones de acrilato.

5 Se ha hallado sorprendentemente que este objetivo se logra con composiciones acuosas de aglutinantes que contienen:

- al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+60$  °C en forma de una dispersión polimérica DP acuosa, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
- 10 - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350.

15 Otro objetivo de la invención es un procedimiento de fabricación de la composición de aglutinantes anterior en el que se mezclan entre sí la dispersión polimérica DP acuosa definida anteriormente y uno o varios de los oligómeros definidos anteriormente.

Otro objeto de la invención es un agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

- del 10 al 60 % en peso de al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+60$  °C, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
- 20 - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350,
- hasta el 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
- 25 - del 0,1 al 20 % en peso de coadyuvantes habituales y
- agua hasta el 100 % en peso.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición que contiene la dispersión polimérica DP acuosa definida anteriormente y uno o varios de los oligómeros definidos anteriormente como componente en barnices transparentes y en pinturas de alto brillo.

30 Otro objetivo de la invención es también un procedimiento de fabricación de recubrimientos con brillo aumentado, en el que se aplica sobre un sustrato un agente de recubrimiento acuoso que contiene

- del 10 al 60 % en peso de al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+60$  °C, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
- 35 - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350,
- hasta el 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
- 40 - del 0,1 al 20 % en peso de coadyuvantes habituales y
- agua hasta el 100 % en peso.

45 Otro objetivo de la invención es el uso de oligómeros que están contruidos a partir de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados, con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350, en mezcla con la dispersión polimérica DP definida anteriormente para aumentar el brillo de los recubrimientos fabricados con los mismos.

50 Por temperatura de transición vítrea  $T_g$  se entiende en el presente documento la "temperatura de punto medio" determinada mediante la norma ASTM D 3418-82 por termoanálisis diferencial (DSC) (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, página 169, así como Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), página 125-134; véase también la norma DIN 53765).

El índice de acidez (IA) es una referencia para caracterizar la proporción de restos de ácidos orgánicos libres. Por índice de acidez se entiende la medida que indica cuántos miligramos de hidróxido de potasio (KOH) son necesarios para la neutralización de 1 g de la muestra que se desea determinar (a continuación del oligómero (sólido)). La determinación se realiza según la norma (DIN EN ISO 2114).

- 5 Según la invención, la composición de aglutinantes contiene al menos un polímero P tal como se ha definido anteriormente o una mezcla de varios polímeros P tal como se han definido anteriormente.

#### Los oligómeros

- 10 Según la invención, la composición acuosa de aglutinantes contiene, además de la dispersión polimérica DP, al menos del 0,1 al 10 % en peso de uno o varios oligómeros construidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados, con respecto a la suma de polímero P (sólido) y oligómero, con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de +60 a +120 °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350 mg de KOH/g.

- 15 Los oligómeros con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol determinado por cromatografía de permeación en gel (CPG) no están reticulados. Son preferentes oligómeros con un peso molecular promedio de 1500 a 20.000, en particular de 2000 a 15.000 g/mol.

Con ello se obtiene como resultado que aquellos con un índice de acidez de 50 a 350 sean solubles en agua amoniacal. Hidrosoluble significa, en este contexto, que se disuelven al menos 10 g de oligómero en un litro de agua desionizada a un pH >7 y una temperatura de 25 °C. Preferentemente, los oligómeros presentan una buena hidrosolubilidad si se disuelven soluciones al 20 % en peso en agua amoniacal al 4 %.

- 20 Los oligómeros adecuados según la invención se obtienen mediante polimerización radicalaria de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados con una solubilidad en agua < 30 g/l a 25 °C y 100 kPa y uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y dado el caso hasta el 10 % en peso con respecto a la totalidad de monómeros en forma polimerizada de otros monómeros.

- 25 Monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados con una hidrosolubilidad < 30 g/l son las clases de monómeros indicados a continuación en "dispersión polimérica DP" (a) ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_1$ - $C_{20}$  y (b) compuesto vinilaromáticos.

Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados son los ácidos carboxílicos indicados en la clase de monómeros (f) a continuación.

- 30 Como otros monómeros pueden usarse monómeros distintos de los dos grupos anteriores, por ejemplo de la clase de monómeros (h), ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2$ - $C_{30}$ .

Los oligómeros usados según la invención pueden producirse preferentemente mediante polimerización sin disolvente.

Preferentemente, los oligómeros se obtienen mediante polimerización sin disolvente de

- 35 (i) al menos un monómero hidrosoluble seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico y ácido itacónico, en particular ácido acrílico y ácido metacrílico y

(ii) al menos un monómero seleccionado entre ésteres alquílicos del ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido metacrílico, acrilamidas y sus derivados, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

- 40 Los oligómeros y procedimientos para su preparación mediante polimerización sin disolvente se describen con detalle en los documentos US 4414370, US 4529787 y US 4546160, cuya divulgación se toma expresamente como referencia. Generalmente, la polimerización tiene lugar en un recipiente con agitación que opera en continuo. Habitualmente esta tiene lugar en un intervalo de temperatura de 180 a 270 °C. El tiempo de permanencia de la mezcla de monómeros en la zona de reacción es generalmente de 1 minuto a 60 minutos, en particular de 1 a 20 minutos. La polimerización se produce generalmente térmicamente mediante la degradación de un iniciador radicalario, siendo la relación iniciador/monómero preferentemente de 0,005/1 a 0,015/1.

- 45 También es posible añadir a la mezcla de monómeros del 0 al 25 % en peso de la mezcla total de un disolvente, preferentemente un disolvente de alto punto de ebullición. Por alto punto de ebullición se entienden, a este respecto, temperaturas  $\geq 150$  °C a presión normal. Disolventes preferentes son dietilenglicolmonoetiléter, dipropilenglicolmetiléter, así como compuestos aromáticos de alto punto de ebullición.

- 50 Los oligómeros preparados mediante polimerización sin disolvente destacan por una distribución del peso molecular estrecha. Preferentemente la relación de  $M_w/M_n$  es < 5, de modo particularmente preferente < 4, especialmente en el intervalo de 1,5 a 3. Se ha hallado que los oligómeros con una distribución de peso molecular estrecha repercuten ventajosamente sobre el brillo de los recubrimientos producidos con los mismos.

Los oligómeros obtenidos según este procedimiento presentan temperatura de transición vítrea en el intervalo de +60 a 120 °C.

Generalmente, los oligómeros se usan como resinas. También es posible usarlos en mezcla con partículas de poliestireno finamente divididas. Por finamente divididas se entienden, a este respecto, tamaños de partícula de 5 a 200 nm, preferentemente de 10 a 100 nm, especialmente de 15 a 75 nm. Las dispersiones de poliestireno con tamaños de partícula de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión de estireno en presencia de estos oligómeros. La proporción de oligómeros con respecto a la suma de poliestireno y oligómero puede ser, a este respecto, del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de modo particularmente preferente del 25 al 65 % en peso.

Según esta otra forma de realización según la invención, la composición acuosa de aglutinante contiene

- al menos un polímero P definido anteriormente,

- del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros construidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de +60 a +120 °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350,

- del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 10 % en peso, de poliestireno con respecto a la totalidad de aglutinante (sólido).

También es posible usar los oligómeros en mezcla con dispersiones poliméricas a base de acrilato, que contienen el oligómero en una proporción del 10 al 40 % en peso. Las dispersiones poliméricas de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, de BASF SE, con la denominación Joncryl®.

#### Dispersión polimérica DP

El polímero P tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de -20 a +60 °C. La dispersión polimérica DP se obtiene mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero etilénicamente insaturado M.

Generalmente, el polímero P es un copolímero que se obtiene mediante copolimerización de dos o más monómeros M. A este respecto, es posible para el experto, mediante la elección apropiada de la composición monomérica, producir polímeros con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a +60 °C.

Según Fox (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Weinheim (1980), páginas 17, 18) se puede calcular la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Tiene validez para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débiles o no reticulados en caso de masas molares grandes con una buena aproximación que:

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

en la que  $X^1, X^2, \dots, X^n$  significan las fracciones en masa 1, 2, ..., n y  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  la temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos en cada caso solo a partir de los monómeros 1, 2, ..., n en grados kelvin. Esto último es conocido, por ejemplo, por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5ª ed. Weinheim, Vol. A 21 (1992), página 169, o por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª ed, J. Wiley, Nueva York 1989.

Generalmente, los monómeros M se seleccionan de ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con alcoholes  $C_1$ - $C_{20}$  y cicloalcoholes  $C_5$ - $C_{10}$ , compuestos vinilaromáticos, 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  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2$ - $C_{30}$ , amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes  $C_2$ - $C_{30}$  que presentan un grupo amino primario o secundario, amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados y sus derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo, N-vinilactamas, compuestos de N-vinilamida de cadena abierta, ésteres de alilalcohol con ácidos monocarboxílicos  $C_1$ - $C_{30}$ , ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -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 sustituidos con vinilo y alilo, viniléteres, monoolefinas  $C_2$ - $C_8$ , hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados, polieter(met)acrilatos, monómeros que presentan grupos urea y mezclas de los mismos.

Siempre que se hable en el marco de la presente solicitud de -(met)acrilatos, se entiende tanto los -acrilatos, es decir los derivados de ácido acrílico, como también los -metacrilatos, los derivados del ácido metacrílico.

Monómeros adecuados son, por ejemplo:

- 5 (a): Ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanoles  $C_{1-20}$ , en particular los ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico y del ácido etacrílico, tales como (met)acrilato de metilo, etacrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, etacrilato 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, 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 behenilo, (met)acrilato de lignocerilo, (met)acrilato de cerotinilo, (met)acrilato de melisinilo, (met)acrilato de palmitoleinilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de linolilo, (met)acrilato de linolenilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de laurilo.
- 10 (b): Compuestos vinil aromáticos, preferentemente estireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 2-(n-butil)estireno, 4-(n-butil)estireno, 4-(n-decil)estireno y  $\alpha$ -metilestireno y de modo particularmente preferente estireno y  $\alpha$ -metilestireno.
- (c): Ésteres de alcohol vinílico de ácidos monocarboxílicos  $C_{1-30}$ , tales como formiato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y ésteres vinílicos de ácido versático.
- 20 (d): Nitrilos etilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.
- (e): Halogenuros de vinilo y halogenuros de vinilideno tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno.
- 25 (f): Ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus derivados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, los hemiésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 4 a 10, preferentemente 4 a 6 átomos de C, por ejemplo éster monometílico del 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, ácido estirenosulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Ácidos estirenosulfónicos y derivados de los mismos adecuados son ácido estireno-4-sulfónico y estireno-3-sulfónico y las sales de metales alcalinotérreos o alcalinos de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio. Son particularmente preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico.
- 30 (g): Monómeros que contienen fósforo tales como ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Son adecuados también los mono- y diésteres del ácido fosfónico y del ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente los monoésteres. Son adecuados también diésteres del ácido fosfónico y del ácido fosfórico que se esterifican fácilmente con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente fácilmente con un alcohol distinto del mismo, por ejemplo, un alcohol. Los (met)acrilatos de hidroalquilo para estos ésteres son los que se mencionan a continuación como monómeros separados, especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Los monómeros de ésteres de fosfato de dihidrógeno comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tales como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. También son adecuados los ésteres de ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroalquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tales 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 los que n representa de 1 a 50. También son adecuados crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros que contienen grupos fosforo adecuados se describen en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, que se toman como referencia en el presente documento.
- 40 (h): Ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con alcanodiolos  $C_2-C_{30}$  tales como 2-acrilato de 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, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 3-hidrox-2-etilhexilo y metacrilato de 3-hidrox-2-etilhexilo.
- 55

(i): Amidas primarias de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados tales como amida de ácido acrílico y amida de ácido metacrílico.

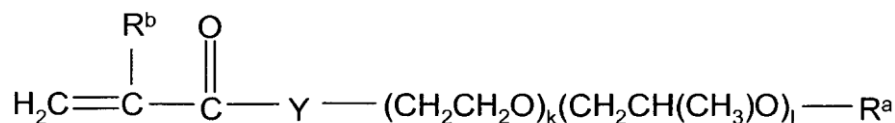
(k): N-Alquilamidas y N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados tales como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-(n-butil)(met)acrilamida, N-(terc-butil)(met)acrilamida, N-(n-octil)(met)acrilamida, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)(met)acrilamida, 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-lignoceryl(met)acrilamida, N-cerotil(met)acrilamida, N-melisinil(met)acrilamida, N-palmitoleinil(met)acrilamida, N-oleil(met)acrilamida, N-linolil(met)acrilamida, N-linolenil(met)acrilamida, N-estearil(met)acrilamida, N-lauril(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida y morfolinil(met)acrilamida.

(o): Ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes tales como N,N-(met)acrilato de 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.

(p): Amidas de ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados con diaminas que presentan al menos un grupo amino primario o secundario tales como 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 y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]metacrilamida.

(s): Monoolefinas C2-C8 e hidrocarburos no aromáticos con al menos dos enlaces dobles conjugados tales como etileno, propileno, isobutileno, isopreno y butadieno.

(t): Los polieter(met)acrilatos son compuestos de la fórmula general (A)



(A)

en la que

la sucesión de las unidades de óxido de alquileo es discrecional,

k y l representan independientemente uno de otro un número entero de 0 a 100, siendo la suma de k y l de al menos 3,

R<sup>a</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sup>b</sup> representa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

Y representa O o NR<sup>c</sup>, representando R<sup>c</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.

Los polieter(met)acrilatos son, por ejemplo, los productos de policondensación de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados y sus cloruros, amidas y anhídridos de ácidos con polieteroles. Los polieteroles adecuados pueden prepararse fácilmente mediante reacción de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o epiclorhidrina con una molécula iniciadora, tal como agua o un alcohol de cadena corta R<sup>a</sup>-OH. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de forma alterna entre sí o como mezclas. Los polieteracrilatos pueden usarse solos o en mezclas para la fabricación de los polímeros polimerizados en emulsión que se usan según la invención. Los polieter(met)acrilatos adecuados se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, en forma de distintos productos de la denominación Bisomer® de Laporte Performance Chemicals, Reino Unido. Entre los mismos se incluyen, por ejemplo, Bisomer® MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipolietilenglicol.

Son preferentes compuestos de la fórmula (A) en los que Y representa O, es decir que hay presencia de un puente éter.

Son preferentes compuestos de la fórmula (A) en los que k representa un número entero de 3 a 50, especialmente de 4 a 25. También son preferentes compuestos de la fórmula (A) en los que l representa un número entero de 3 a 50, especialmente de 4 a 25. Son especialmente preferentes compuestos en los que

Y representa O, R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo, l representa 0 (cero) y k representa un número entero de 3 a 15, preferentemente de 4 a 12. También son especialmente preferentes compuestos en los que Y representa O, R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo, k representa 0 (cero) y l representa un número entero de 3 a 15, preferentemente de 4 a 12.

5 Preferentemente R<sup>a</sup> en la fórmula (A) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, laurilo, palmitilo o estearilo.

Preferentemente R<sup>b</sup> en la fórmula (A) representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo, especialmente hidrógeno, metilo o etilo. De modo muy particularmente preferente R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo.

10 (u): Monómeros que presentan grupos urea adecuados tales como N-vinil- o N-alilurea o derivados de imidazolidin-2-ona. Entre los mismos se incluyen 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 (= (met)acrilato de 2-ureido, (UMA)) y N-[2-((met)acriloxiacetamido)etil]imidazolidin-2-ona. Monómeros que presentan grupos urea preferentes son N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. Es particularmente  
15 preferente la N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (metacrilato de 2-ureido, UMA).

Los monómeros M mencionados anteriormente pueden usarse solos, en forma de mezclas dentro de una clase de monómeros o en forma de mezclas de distintas clases de monómeros, siempre que el polímero P presente una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> en el intervalo de -20 a +60 °C, preferentemente de -10 a +50 °C, especialmente de 0 a 30 °C.

20 Los monómeros M comprenden, a este respecto, generalmente, al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 85 % en peso, de modo particularmente preferente al menos el 90 % en peso, de un monómero M1 (monómero principal) etilénicamente insaturado con una solubilidad en agua < 30 g/l a 25 °C y 100 kPa. Los mismos incluyen especialmente los monómeros de las clases (a), (b), (c) y (s). Son preferentes como monómeros principales M1 monómeros de las clases (a) y (b). Preferentemente, se usa para la polimerización en emulsión al menos el 80 %  
25 en peso, de modo particularmente preferente al menos el 85 % en peso, especialmente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M, de al menos un monómero M1, que preferentemente se selecciona entre ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α,β-etilénicos insaturados con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y compuestos vinilaromáticos. Preferentemente se usan para la polimerización en emulsión los monómeros M1 en una cantidad de hasta el 99,9 % en peso, de modo particularmente preferente de hasta el 99,5 % en peso, especialmente de hasta el  
30 99 % en peso, con respecto al peso total del monómero M.

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-pentilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, estireno, 2-metilestireno y mezclas de los mismos.

35 Adicionalmente a al menos un monómero principal M1 puede usarse en la polimerización radicalaria en emulsión para la preparación de DP al menos otro monómero M2 que presente una solubilidad en agua ≥ 30 g/l, especialmente ≥ 50 g/l a 25 °C y 100 kPa. Estos monómeros M2 están presentes en general en una medida secundaria (monómeros secundarios). Son preferentes como monómeros M2 monómeros de las clases (f), (g), (h) y (i).

40 Preferentemente se usa para la polimerización en emulsión hasta el 20 % en peso, de modo particularmente preferente hasta el 15 % en peso, especialmente hasta el 10 % en peso, con respecto al peso total de monómeros M, de al menos un monómero M2, que preferentemente se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y hemiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(met)acrilamidas y mezclas de los  
45 mismos. Preferentemente se usan los monómeros M2, si están presentes, en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso, de modo particularmente preferente de al menos el 0,5 % en peso, especialmente de al menos el 1 % en peso, con respecto al peso total del monómero M, para la polimerización en emulsión.

De modo particularmente preferente los monómeros M2 se seleccionan entre ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, acrilato de  
50 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxietilacrilamida, 2-hidroxietilmetacrilamida y mezclas de los mismos.

Combinaciones particularmente adecuadas de monómeros principales M1 para el procedimiento según la invención son, por ejemplo:

acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo;

55 acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo y estireno;



acrilato de n-butilo y estireno;

acrilato de n-butilo y acrilato de etilhexilo;

acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo y estireno;

5 Las combinaciones particularmente adecuadas mencionadas anteriormente de monómeros principales M1 pueden combinarse con monómeros M2 particularmente adecuados, que preferentemente se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida y mezclas de los mismos.

10 En una realización especial se usan en la polimerización radicalaria en emulsión para la preparación de DP adicionalmente a M1 y, en caso de estar presente, M2, al menos un polieter(met)acrilato. Este se usa preferentemente en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M. Son polietermetacrilatos adecuados los compuestos mencionados anteriormente de la clase de polímeros (t). Preferentemente el polieter(met)acrilato se selecciona entre compuestos de la fórmula general (A) en la que Y representa O, R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo, l representa 0 (cero) y k representa un número entero de 3 a 15, preferentemente de 4 a 12, así como compuestos de la fórmula general (A) en la que Y representa O, R<sup>b</sup> representa hidrógeno o metilo, k representa 0 (cero) y l representa un número entero de 3 a 15, preferentemente de 4 a 12.

Es particularmente preferente una dispersión polimérica DP que se obtiene mediante polimerización radicalaria en emulsión de monómeros que comprende

- al menos un monómero M1,
- 20 - del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 15 % en peso, especialmente del 1 al 10 % en peso, con respecto al peso total de monómeros M, de al menos un monómero M2, que preferentemente se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y hemiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(met)acrilamidas y mezclas de los mismos y
- 25 - del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso con respecto al peso total del monómero M de al menos un polieter(met)acrilato.

30 En otra realización especial se usa en la polimerización radicalaria en emulsión para la preparación de DP adicionalmente a los monómeros M1, dado el caso M2 y dado el caso el polieter(met)acrilato, al menos un monómero que presenta grupos urea. Este se usa preferentemente en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M. Los monómeros que presenta grupos urea preferentes son los mencionados anteriormente en la clase (u), especialmente los mencionados en dicho punto como preferentes.

Es particularmente preferente una dispersión polimérica DP que se obtiene mediante polimerización radicalaria en emulsión de monómeros que comprende

- al menos un monómero M1,
- 35 - del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 15 % en peso, especialmente del 1 al 10 % en peso, con respecto al peso total de monómeros M, de al menos un monómero M2, que preferentemente se selecciona entre ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos y hemiésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, (met)acrilamidas, (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>(met)acrilamidas y mezclas de los mismos y
- 40 - del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso con respecto al peso total del monómero M de al menos un monómero que presenta grupos urea, preferentemente seleccionado entre los mencionados en la clase (u).

45 En otra realización especial se usa en la polimerización radicalaria en emulsión para la preparación de DP metacrilato de acetoacetoxietilo adicionalmente a los monómeros M1, dado el caso M2, dado el caso el polieter(met)acrilato y dado el caso el monómero que presenta grupos urea. Este se usa preferentemente en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y especialmente del 1 al 5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M.

50 En la preparación de las dispersiones poliméricas según la invención puede usarse adicionalmente a los monómeros M mencionados anteriormente al menos un reticulante. Los monómeros que poseen una función reticulante son compuestos con al menos dos enlaces dobles polimerizables no conjugados etilénicamente insaturados por molécula. La reticulación también puede realizarse, por ejemplo, mediante activación fotoquímica. Para ello puede usarse para la preparación de DP adicionalmente al menos un monómero con grupos fotoactivables. Los fotoiniciadores también pueden añadirse por separado. La reticulación también puede realizarse, por ejemplo, mediante grupos funcionales, que pueden entrar con los grupos funcionales complementarios a los mismos en una

reacción de reticulación química. A este respecto, los grupos complementarios pueden estar ambos unidos en el polímero polimerizado en emulsión y para la reticulación puede usarse un reticulante que sea capaz de entrar en una reacción de reticulación química con grupos funcionales del polímero polimerizado en emulsión.

5 Reticulantes adecuados son, por ejemplo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, aliléteres o viniléteres de alcoholes al menos dihidroxílicos. Los grupos OH de los alcoholes en los que se basan pueden estar, a este respecto, total o parcialmente esterificados o esterificados; los reticulantes contienen, no obstante, al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

10 Ejemplos de los alcoholes en los que se basan son alcoholes dihidroxílicos tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, but-2-eno-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-metilpentano-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, monoéster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)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 g/mol. Además de los homopolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno también pueden usarse copolímeros de bloque de óxido de etileno u óxido de propileno o copolímeros que contienen introducidos los grupos óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes en los que se basan con más de dos grupos OH son trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentanotriol, 1,2,6-hexanotriol, ácido cianúrico, sorbitán, azúcares tal como sacarosa, glucosa, manosa. Naturalmente, pueden usarse los alcoholes polihidroxílicos también después de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno como los etoxilatos o propoxilatos correspondientes. Los alcoholes polihidroxílicos también pueden transformarse en primer lugar mediante reacción con epíclorhidrina en los glicidiléteres correspondientes.

25 Otros reticulantes adecuados son los ésteres vinílicos o los ésteres de alcoholes monohidroxílicos insaturados con ácidos carboxílicos C3-C6 insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de dichos alcoholes son alcohol vinílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitropentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol cinámico, citronelol, alcohol crotílico o cis-9-octadecen-1-ol. Se pueden esterificar, sin embargo, los alcoholes monohidroxílicos insaturados con ácidos polivalentes, por ejemplo ácido malónica, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

30 Otros reticulantes adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihidroxílicos descritos anteriormente, por ejemplo del ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecenoico.

35 También son adecuados como reticulantes hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o cíclicos, de cadena lineal o ramificados, que disponen de al menos dos enlaces dobles, que no deben estar conjugados en hidrocarburos alifáticos, 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 g/mol.

40 Como reticulantes también son adecuadas las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-alilaminas de aminas al menos divalentes. Dichas aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecanodiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. También son adecuadas las amidas de alilamina y ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácidos carboxílicos al menos divalentes, tal como se han descrito anteriormente.

También son adecuadas como reticulantes trialilamina y sales de trialilmonoalquilamonio, por ejemplo cloruro o metilsulfato de trialilmetilamonio.

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

Otros reticulantes adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano. Naturalmente, también pueden usarse mezclas de los compuestos mencionados anteriormente.

50 Además, los monómeros que se van a reticular incluyen también aquellos que además de un enlace doble etilénicamente insaturado presentan un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo ceto o un grupo oxirano, que pueden reaccionar con un reticulante añadido. Preferentemente, los grupos funcionales son grupos ceto o aldehído. Los grupos ceto o aldehído se unen preferentemente al polímero mediante copolimerización de compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables con grupos ceto o aldehído. Compuestos adecuados de este tipo son acroleína, metacroleína, vinilalquilcetonas con 1 a 20, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo, formilestireno, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o aldehído, o 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, tales como los que se describen en el documento DE-A-2722097. Además, también son adecuadas N-oxoalquil(met)acrilamidas tales como las que son conocidas, por

ejemplo, por el documento US-A-4226007, el documento DE-A-2061213 o el documento DE-A- 2207209. Son particularmente preferentes (me)acrilato de acetoacetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y especialmente diacetonaacrilamida. Los reticulantes son preferentemente un compuesto con al menos dos grupos funcionales, especialmente de dos a cinco grupos funcionales, que pueden entrar en una reacción de reticulación con los grupos funcionales del polímero, especialmente los grupos cetona o aldehído. Estos incluyen, por ejemplo, grupos hidrazida, hidroxilamina u oximéter o amino como grupos funcionales para la reticulación de los grupos cetona o aldehído. Compuestos adecuados con grupos hidrazida son, por ejemplo, hidrazidas de poli(ácidos carboxílicos) con un peso molecular de hasta 500 g/mol. Compuestos de hidrazida particularmente preferentes son hidrazidas de ácido dicarboxílico con preferentemente 2 a 10 átomos de carbono. Estos incluyen, 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 particularmente interesantes: dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebácico y dihidrazida de ácido isoftálico. En el documento WO 93/25588, por ejemplo, se mencionan compuestos adecuados con grupos hidroxilamina u oximéter.

También puede producirse adicionalmente una reticulación de superficie mediante la adición correspondiente de aditivos a la dispersión polimérica (DP) acuosa. Esta incluye, por ejemplo, la adición de un fotoiniciador o de secante. Como fotoiniciadores se consideran aquellos que se activan con la luz solar, por ejemplo benzofenona o derivados de benzofenona. Para la adición de secantes son adecuados los compuestos metálicos recomendados para resinas alquídicas acuosas, por ejemplo a base de Co o Mn (se ofrece una visión general en U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, páginas 183 y siguientes).

Los componentes que se van a reticular se usan preferentemente en una cantidad del 0,0005 al 5 % en peso, preferentemente del 0,001 al 2,5 % en peso, especialmente del 0,01 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización (incluido el reticulante).

Una forma de realización especial son dispersiones poliméricas DP que no contienen reticulantes polimerizados.

La polimerización radicalaria de la mezcla de monómero M puede realizarse 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 modo particularmente preferente del 0,001 al 2,5 % en peso y especialmente del 0,01 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la polimerización.

Se denominan reguladores (reguladores de la polimerización), en general, compuestos con constantes de transferencia elevadas. Los reguladores aceleran las reacciones de transferencia de cadena y producen, con ello, una disminución el grado de polimerización de los polímeros que se van a obtener, sin influir en la velocidad de la reacción bruta. Los reguladores pueden distinguirse entre reguladores mono-, bi- o polifuncionales, según el número de grupos funcionales presentes en la molécula, que pueden producir una o varias reacciones de transferencia de cadena. Reguladores adecuados se describen en detalle, por ejemplo, por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, páginas II/81 - II/141.

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

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

Otros reguladores adecuados son compuestos halogenados, por ejemplo, halogenuros de alquilo tales como tetraclorometano, cloroformo, bromotriclorometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuesto de bencilo tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

Otros reguladores adecuados son compuestos de alilo tales como, por ejemplo, alcohol arílico, aliléteres funcionalizados tales como etoxilato de alilo, alquilaliléter o glicerina-monoaliléter.

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

Compuestos de este tipo son, por ejemplo, hidrogenosulfuros, disulfuros y ditionitos inorgánicos o sulfuros, disulfuros, polisulfuros, sulfóxidos o sulfonas orgánicos. Entre los mismos se incluyen sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, tioglicol, 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.

Son adecuados como reguladores de la polimerización, además, tioles (compuestos que contiene azufre en forma de grupos SH, también denominados mercaptanos). Son preferentes como reguladores mercaptanos, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos mono-, bi- y polifuncionales. Ejemplos de estos compuestos son tioglicolatos de alilo, tioglicolato de etilo, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina,

ácido tioacético, tiourea y alquilmercaptanos tales como n-butilmercaptano, n-hexilmercaptano o n-dodecilmercaptano.

5 Ejemplos de reguladores bifuncionales que contienen dos átomos de azufre en forma enlazada son tioles bifuncionales tales como ácido dimercaptopropanosulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, bistioglicolatos de etilenglicol y bistioglicolato de butanodiol. Ejemplos de reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma enlazada. Ejemplos de los mismos son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

10 Todos los reguladores mencionados pueden usarse solos o en combinación entre sí. Una forma de realización especial se refiere a dispersiones poliméricas DP que se preparan mediante polimerización radicalaria en emulsión sin adición de regulador.

Para la producción de los polímeros se pueden polimerizar los monómeros usando iniciadores formadores de radicales.

15 Como iniciadores para la polimerización radicalaria pueden usarse compuestos de peroxo y/o azoicos, por ejemplo peroxodisulfatos de metal alcalino o amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoilo), peróxido de didecanoilo, peroxide de dioctanoilo, peroxide de dilauroilo, perisobutirato 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 también adecuadas mezclas de estos iniciadores.

20 Como iniciadores también pueden usarse sistemas de iniciadores de reducción/oxidación (= rédox). Los sistemas de iniciadores rédox están constituidos por al menos un reductor mayormente inorgánico y un oxidante inorgánico y orgánico. El componente de oxidación es, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso tales como bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona o reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores rédox pueden usarse usando conjuntamente compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede estar presente en varios grados de valencia. Sistemas de iniciadores rédox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/bisulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetanosulfinato de Na. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

35 La cantidad de iniciadores es en general del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a todos los monómeros que se van a polimerizar. También pueden usarse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

40 La preparación de dispersiones poliméricas DP se realiza habitualmente en presencia de al menos un compuesto tensioactivo. Una descripción detallada de coloides de protección 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.

Como emulsionantes son adecuados emulsionantes tanto aniónicos como catiónicos, como también no iónicos. Preferentemente, como emulsionantes se usan sustancias tensioactivas cuyos pesos moleculares relativos son habitualmente inferiores a los de coloides de protección.

45 Emulsionantes no iónicos que pueden usarse son emulsionantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de OE: 3 a 100, resto alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), así como homopolímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Estos pueden contener de forma polimerizada las unidades de óxido de alquilo en forma distribuida estadísticamente o de bloques. Son muy adecuados, por ejemplo, copolímeros de bloque de OE/OP. Preferentemente se usan etoxilatos de alcanoles de cadena larga (resto alquilo: C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, grado de etoxilación promedio de 5 a 100) y entre los mismos son particularmente preferentes aquellos con un resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> lineal y un grado de etoxilación de 10 a 50, así como monoalkilfenoles etoxilados.

55 Emulsionantes aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales de metales alcalinos y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 2 a 50, resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>) de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>). 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 también adecuados bis(ácido

fenilsulfónico)éter o sus sales alcalinas o de amonio que portan en uno o ambos anillos aromáticos un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>. Estos compuestos son conocidos, en general, por el documento US-A-4.269.749, y están disponibles en el comercio, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

5 Emulsionantes catiónicos adecuados son preferentemente halogenuros de amonio, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltriocetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de N-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-piridinas, -morfolinas o -imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

La cantidad de emulsionante es en general de aproximadamente 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que se van a polimerizar.

10 En las dispersiones poliméricas DP pueden usarse también coadyuvantes y aditivos habituales. Entre los mismos se incluyen, por ejemplo, las sustancias ajustadoras del pH, reductores y blanqueadores tales como, por ejemplo, las sales de metales alcalinos del ácido hidroximetanosulfónico (por ejemplo Rongalit® C de BASF Aktiengesellschaft), formadores de complejos, desodorantes, saborizantes, sustancias odoríferas y modificadores de la viscosidad, tales como alcoholes, por ejemplo glicerina, metanol, etanol, terc-butanol, glicol, etc. Estos coadyuvantes y aditivos pueden añadirse a las dispersiones poliméricas previamente en el recipiente, en una de las alimentaciones o tras finalizar la polimerización.

15 La polimerización se realiza en general a temperaturas en un intervalo de 0 a 150 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, de modo particularmente preferente de 30 a 95 °C. La polimerización se realiza preferentemente a presión normal, pero es posible también una polimerización a presión aumentada, por ejemplo a la presión propia de los componentes usados para la polimerización. En una realización adecuada la polimerización se realiza en presencia de al menos un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

20 El medio de polimerización puede estar constituido tanto solo por agua como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa solo agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo tanto como un proceso en lotes como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluidos modos de procedimiento en etapas o en gradiente. Es preferente el procedimiento de alimentación en el que se dispone previamente una parte de la preparación de polimerización o también una semilla polimérica, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y, a continuación, se alimenta el resto de la preparación de polimerización, habitualmente mediante varias alimentaciones separadas espacialmente, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, en continuo, en etapas o superponiendo un gradiente de concentración con mantenimiento de la polimerización a la zona de polimerización.

25 El modo en que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización radicalaria en emulsión acuosa al recipiente de polimerización es conocido por el experto con conocimientos medios. Puede disponerse previamente en el recipiente de reacción tanto totalmente como también usarse según su consumo en el transcurso de la polimerización radicalaria en emulsión acuosa en continuo o en etapas. Individualmente esto depende en un modo conocido por el experto con conocimientos medios de por sí tanto de la naturaleza química del iniciador como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone previamente una parte y el resto se añade según el consumo de la zona de polimerización.

30 Además de la preparación sin semillas de la dispersión polimérica DP, según otra forma de realización, es posible preparar dispersiones poliméricas DP con un tamaño definido por medio de una polimerización en emulsión según el proceso de semillas de látex o en presencia de semillas de látex producidas in situ. Los procedimientos de polimerización de este tipo son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 y la literatura citada en los mismos, así como en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 1966, página 847. La polimerización se lleva a cabo preferentemente en presencia del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,02 al 1,5 % en peso de semillas de látex (el contenido en sólidos de las semillas de látex está basado en la cantidad total de monómero).

35 Preferentemente se añaden las semillas de látex al principio. Además, las semillas de látex pueden producirse in situ a partir de una cantidad reducida de monómeros previstos para la polimerización en emulsión acuosa junto con una sustancia tensioactiva mediante calentamiento de esta emulsión a la temperatura de polimerización y la adición de una parte del iniciador.

40 Las dispersiones producidas en la polimerización pueden someterse al finalizar el proceso de polimerización a un postratamiento físico o químico. Dichos procedimientos son, por ejemplo, los procedimientos conocidos para reducir los monómeros residuales tales como, por ejemplo, el postratamiento mediante adición de iniciadores de la polimerización o mezclas de varios iniciadores de la polimerización a temperaturas adecuadas, un postratamiento de solución polimérica mediante vapor de agua o vapor de amoniaco, o destilación por arrastre con gas inerte o el tratamiento de la mezcla de reacción con reactivos oxidantes o reductores, procedimientos de adsorción tales como adsorción de impurezas en los medios elegidos tales como, por ejemplo, carbón activo o una ultrafiltración.

45 El polímero P que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> inferior a 50 °C, de modo particularmente preferente inferior a 40 °C, especialmente inferior a 35 °C.

La dispersión polimérica DP acuosa presenta habitualmente un contenido en sólidos del 20 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso.

La composición de aglutinantes

5 Por composición acuosa de aglutinantes se entiende en el marco de la presente solicitud que la fase continua de esta composición está constituida en el 90 % en peso, preferentemente en el 95 % en peso, especialmente exclusivamente por agua. Además, pueden ser componente de la fase continua líquidos miscibles con agua tales como alcoholes monohidroxílicos hidrosolubles, por ejemplo, isooctanol, diol tal como diglima y polioles.

10 Preferentemente la composición de aglutinantes contiene menos del 15 % en peso, especialmente menos del 10 % en peso, con respecto a la totalidad del aglutinante (sólido), de polímeros que son diferentes de los polímeros mencionados anteriormente.

La adición del oligómero para la preparación de la composición de aglutinante se realiza preferentemente a la dispersión polimérica, es decir, después de la polimerización en emulsión. Una adición a la dispersión polimérica DP comprende, a este respecto, también una adición en el marco de la formulación de un agente de recubrimiento que contiene un polímero P.

15 La composición de aglutinante según la invención presenta habitualmente un contenido en sólidos del 20 al 65 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso.

20 La composición acuosa de aglutinante puede usarse como tal o mezclada con otros polímeros generalmente formadores de película, en agentes de recubrimiento acuosos, tales como mezclas de pinturas o barnices. De este modo produce en formulaciones para agentes de recubrimiento, especialmente en formulaciones de pinturas brillantes y pinturas de alto brillo a base de dispersiones de acrilato un aumento del brillo.

Agentes de recubrimiento

Otro objeto de la invención es un agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

- 25 - del 10 al 60 % en peso de al menos un polímero P (sólido) con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de -20 a + 60 °C, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
- del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros construidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30.000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de +60 a +120 °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350,
- 30 - hasta el 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
- del 0,1 al 20 % en peso de coadyuvantes habituales y
- agua hasta el 100 % en peso.

35 Por agente de recubrimiento acuoso se entiende en el marco de la presente solicitud que la fase continua de este agente de recubrimiento está constituida en más del 80 % en peso, preferentemente del 90 % en peso, especialmente exclusivamente por agua. Además, pueden ser componente de la fase continua líquidos miscibles con agua tales como alcoholes monohidroxílicos hidrosolubles, por ejemplo, isooctanol, diol tal como diglima y polioles.

40 Adicionalmente a la dispersión polimérica DP, la composición de aglutinante del agente de recubrimiento puede presentar al menos otro polímero formador de película. Entre los mismos se incluyen, por ejemplo, resinas alquídicas. Resinas alquídicas preferentes son, por ejemplo, resinas alquídicas hidrosolubles que presentan, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 5000 a 40.000. Son adecuadas también resinas alquídicas con un peso molecular promedio en peso superior a 40.000, especialmente superior a 100.000. Por resina alquídica se entiende un poliéster que está esterificado con un aceite secante, un ácido graso o similar (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005). Resinas alquídicas hidrosolubles adecuadas son resinas alquídicas con un índice de acidez lo suficientemente elevado, preferentemente en el intervalo de 30-65 mg de KOH/g. Estas pueden estar presentes dado el caso en forma parcial o totalmente neutralizada. El peso molecular promedio en peso es preferentemente de 8000 a 35.000 y de modo particularmente preferente de 10.000 a 35.000.

50 El uso de estos otros polímeros formadores de película, especialmente resinas alquídicas que aumentan el contenido de COV del agente de recubrimiento, no es preferente. Por lo tanto, es preferente un agente de recubrimiento que presente al menos una dispersión polimérica DP y al menos un oligómero, pero ningún polímero formador de película distinto del polímero polimerizado en emulsión contenido en la dispersión polimérica.

Las composiciones de aglutinante según la invención se usan preferentemente en composiciones de recubrimiento acuosas. Estas composiciones de recubrimiento se encuentran, por ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (barnices transparentes) o de un sistema pigmentado (pinturas de dispersión o esmaltes de dispersión). La proporción de los pigmentos puede describirse mediante la concentración volumétrica de pigmento (CVP). La CVP describe la relación del volumen de pigmentos ( $V_P$ ) y cargas ( $V_C$ ) con respecto al volumen total, constituido por el volumen del aglutinante ( $V_A$ ), los pigmentos y las cargas de una película de recubrimiento seca en porcentaje:  $CVP = (V_P + V_C) \times 100 / (V_P + V_B + V_A)$ . Las composiciones de recubrimiento se pueden subdividir según la CVP, por ejemplo del modo siguiente:

	color interior de alto relleno, resistente al lavado, blanco/mate	aproximadamente 85
10	color interior, resistente a la abrasión, blanco/mate	65-80
	color semibrillante, satinado mate	aproximadamente 35
	color semibrillante, satinado brillante	aproximadamente 25
	color muy brillante	12-30
	color de fachada exterior, blanco	30-65
15	barniz transparente	0

A continuación se explicará la composición de una pintura de dispersión habitual. Las pinturas de dispersión contienen, generalmente, del 30 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso, de componentes no volátiles. Por los mismos se entienden todos los componentes de la preparación que no son solubles en agua, al menos, no obstante, las cantidades totales de aglutinante, carga, pigmento, disolventes poco volátiles (punto de ebullición superior a 220 °C), por ejemplo plastificantes y coadyuvantes poliméricos. De los mismos corresponden aproximadamente

- a) del 3 al 90 % en peso, especialmente del 10 al 60 % en peso, al polímero P,
- b) del 5 al 85 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, especialmente del 10 al 50 % en peso, a al menos un pigmento inorgánico,
- 25 c) del 0 al 85 % en peso, especialmente del 5 al 60 % en peso, a cargas inorgánicas y
- d) del 0,1 al 40 % en peso, especialmente del 0,5 al 10 % en peso a coadyuvantes habituales.

De modo particularmente preferente son adecuadas las composiciones de aglutinante según la invención como componente en barnices transparentes y en esmaltes de dispersión de alto brillo con una CVP en el intervalo de 12 - 30, preferentemente de 15 - 30.

30 Son particularmente preferentes agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene del 20 al 50 % en peso del polímero P (sólido), del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros construidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados, del 10 al 30 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos, del 0,1 al 20 % en peso de coadyuvantes habituales y agua hasta el 100 % en peso.

35 Otro objetivo de la invención es también un procedimiento de producción de recubrimientos con brillo aumentado, en el que se aplica sobre un sustrato un agente de recubrimiento acuoso.

Como pigmento se denomina en el marco de la presente invención, de forma resumida, a todos los pigmentos y cargas, por ejemplo, pigmentos de color, pigmentos blancos y cargas inorgánicas. Entre los mismos se incluyen pigmentos blancos inorgánicos tales como dióxido de titanio, preferentemente en forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, por ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de París. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión según la invención también pueden contener pigmentos de color orgánicos, por ejemplo, sepia, gomaguta, marrón de Van Dyck, rojo de tuluidina, rojo de paranitroanilina, amarillo Hansa, índigo, colorantes azoicos, antraquinoides y colorantes indigoides, así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y de complejos metálicos. También son adecuados pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, tales como las dispersiones Rhopaque®.

50 Cargas adecuadas son, por ejemplo, silicatos de aluminio tales como feldespato, silicatos tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos tales como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos tales como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En composiciones de recubrimiento son preferentes cargas finamente divididas según su naturaleza. Las cargas

pueden usarse como componentes individuales. En la práctica, no obstante, se ha demostrado que son particularmente satisfactorias mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Las composiciones de recubrimiento brillantes presentan generalmente solo cantidades reducidas de cargas muy finamente divididas o no contienen ninguna carga.

- 5 Las cargas finamente divididas también pueden usarse para aumentar la fuerza de cubrición y/o para ahorrar pigmentos blancos. Para ajustar la fuerza de cubrición del tono de color y de la intensidad del color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

La proporción de los pigmentos puede describirse, tal como se ha descrito anteriormente, mediante la concentración volumétrica de pigmento (CVP). Los agentes de recubrimiento según la invención en forma de barnices de alto brillo tienen, por ejemplo, una CVP en el intervalo del 12 al 35 %, preferentemente del 15 al 30 %.

10 El agente recubrimiento según la invención (composición de recubrimiento acuosa) puede contener además de la dispersión polimérica DP, el oligómero, pigmento y dado el caso polímeros formadores de película adicionales, también, otros coadyuvantes.

15 Entre los coadyuvantes habituales se incluyen además de los emulsiones, humectantes o dispersantes usados en la polimerización, tales como fosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y de amonio de copolímeros de anhídridos de ácido acrílico o ácido maleico, polifosfonatos, tales como sal de sodio de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, así como sales de ácido naftalinsulfónico, especialmente sus sales de sodio.

20 Otros coadyuvantes adecuados son agentes de nivelación, desespumantes, biocidas y espesantes. Espesantes adecuados son, por ejemplo, espesantes asociativos tales como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es preferentemente inferior al 1 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 0,6 % en peso de espesante, con respecto al contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento.

25 También son coadyuvantes adecuados coadyuvantes de formación de película y coadyuvantes de la coalescencia. Preferentemente se usan, por ejemplo, gasolina blanca, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, etanol, metanol, glicoléter miscible con agua y sus acetatos tales como dietilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, isooctanol, butilglicol, butildiglicol, dietilenglicol-monobutiléter, dipropilenglicolmonometil- o dipropilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicol-metiléter, dipropilenglicol-propiléter, dipropilenglicol-n-butiléter, tripropilenglicol-n-butiléter, propilenglicolfeniléter, glicolacetato de butilo, diglicolacetato de butilo, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ésteres diisobutílicos de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como Lusolvan® FBH o monoisobutirato de tripropilenglicol.

30 La fabricación de las composiciones de recubrimiento según la invención se realiza de un modo conocido mediante mezclado de los componentes en un dispositivo de mezclado habitual para ello. Se ha demostrado que es favorable preparar a partir de pigmentos, agua y dado el caso los coadyuvantes una pasta o una dispersión acuosa, y solo a continuación mezclar el polímero aglutinante, es decir, generalmente la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmentos o la dispersión de pigmentos.

35 Las composiciones de recubrimiento según la invención contienen, generalmente, del 30 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 65 % en peso, de componentes no volátiles. Por los mismos se entiende todos los componentes de la preparación que no son agua, pero al menos las cantidades totales de aglutinante, pigmento y coadyuvantes, con respecto al contenido de sólidos de la composición de recubrimiento. Los componentes volátiles son principalmente el agua.

40 Composiciones de recubrimiento adecuadas son composiciones de recubrimiento de alto brillo. La determinación del brillo de la composición de recubrimiento puede realizarse según la norma DIN EN ISO 2813. A este respecto, la composición de recubrimiento se aplica con una anchura del intersticio de 240 mm a una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. El cuerpo de ensayo se dispone en un reflectómetro calibrado y se determina a un ángulo de incidencia definido, hasta el punto en el que la luz reflejada se ha reflejado o dispersado.

45 El valor de reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto mayor es el valor, mayor es el brillo).

El brillo de barnices de alto brillo es preferentemente superior a 60 a 20° y superior a 80 a 60°. El valor de reflectómetro se determina a 23 °C y se indica sin dimensiones en función del ángulo de incidencia, por ejemplo 40 a 20°.

50 La composición de recubrimiento según la invención puede aplicarse al sustrato de un modo habitual, por ejemplo mediante aplicación con brocha, pulverización, inmersión, aplicación con rodillo, aplicación con rasqueta, etc.

Se usa preferentemente como composición de recubrimiento para edificios, es decir, para recubrir edificios o partes de edificios. A este respecto, puede tratarse de sustratos minerales tales como morteros, placas de yeso o de cartón yeso, mampostería u hormigón, de madera, productos de madera, metal o papel, por ejemplo, papel de empapelar o plástico, por ejemplo PVC.



Preferentemente la composición de recubrimiento se usa para interiores de edificios, por ejemplo, paredes interiores, puertas interiores, frisos de tablas, barandillas, muebles, etc

- 5 Las composiciones de recubrimiento según la invención destacan por una manipulación sencilla, buenas propiedades de procesamiento y una capacidad de cobertura elevada. Las composiciones de recubrimiento poseen pocas sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades de uso técnico, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo, especialmente también pinturas alquídicas, buena resistencia al bloqueo, una buena capacidad de barnizado y muestran al aplicarlas una buena nivelación. El aparato de operación usado se puede limpiar fácilmente con agua.

La invención se explicará con más detalle por medio de los ejemplos no limitantes siguientes:

- 10 Ejemplos:

Preparación de una dispersión polimérica DP

Ejemplo A

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

- 15 Alimentación previa:

528,0 g agua

46,7 g una dispersión de semillas de poliestireno con un contenido en sólidos del 33 % en peso y un tamaño de partícula promedio de 30 nm

3,67 g una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 20 Después se calentó con agitación a 85 °C. A continuación se añadieron, con mantenimiento de esta temperatura, el 5 % en peso de alimentación 2 y se agitó durante 5 min. A continuación se dosificó la alimentación 1 en un periodo de 180 minutos. Simultáneamente se dosificó la cantidad restante de alimentación 2 en un periodo de 195 minutos.

Alimentación 1.

543,2 g agua

- 25 125,4 g una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

458,0 g acrilato de n-butilo

399,6 g metacrilato de metilo

165,1 g estireno

22,78 g ácido metacrílico

- 30 21,45 g metacrilato de ureido (N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona)

33,0 g Bisomer MPEG 350 MA (monometacrilato de metoxipolietilenglicol de la empresa Laporte Performance Chemicals UK)

Alimentación 2:

83,6 g agua

- 35 4,4 g peroxodisulfato de sodio

- 40 Después de finalizar la alimentación 1 se añadieron 22 g de agua. Después de finalizar la adición 2 se polimerizó durante 30 minutos y se neutralizó con 7,47 g de una solución acuosa de amoníaco al 25 %. Después se añadieron 13,2 g de una solución de peróxido de hidrógeno acuosa al 5 % en peso y se dosificó una solución de 0,557 g de ácido ascórbico en 4,96 g de agua en 60 min. Después se dejó enfriar la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 mm. Se obtuvieron 2,48 kg de una dispersión acuosa polimérica que presentaba un contenido de sólidos del 46 %. Para el polímero se determinó mediante DSC una temperatura de transición vítrea de 32 °C.

Composición de aglutinantes según la invención

Ejemplo 1 a

5 A la dispersión polimérica obtenida según el ejemplo A 1 se añadió a continuación el 1 % en peso con respecto al polímero (sólido) de una solución amoniacal acuosa al 31 % en peso de un oligómero de la composición de monómeros, 23,5 partes en peso de estireno, 33,5 partes en peso de  $\alpha$ -metilestireno, 5,5 partes en peso de acrilato de 2-etilhexilo y 31,9 partes en peso de ácido acrílico. El oligómero se preparó de forma análoga al ejemplo 1 del documento US 4414370. Presenta una temperatura de transición vítrea de 117 °C, un índice de acidez de 224 KOH/g y un  $M_w$  de 9200 g/mol.

Las cantidades en las que se usa el oligómero hidrosoluble fueron del 1 % en peso con respecto a la suma del polímero P (polímero aglutinante sólido) y oligómero.

Ejemplo 2a, b, c

10 A la dispersión polimérica del ejemplo A se añadieron el 1 % en peso (ejemplo 2a), 2,5 % en peso (ejemplo 2b) o el 5 % en peso (ejemplo 2c) de una dispersión de poliestireno con un tamaño de partícula por HDC de 50 nm que contenía un oligómero (sólido con respecto al sólido de la dispersión polimérica del ejemplo A). La dispersión de poliestireno se preparó mediante polimerización de estireno en presencia del oligómero descrito en el ejemplo 1 a.

15 Las cantidades en las que se usa el oligómero hidrosoluble fueron del 0,6 % en peso, el 1,5 % en peso o el 3 % en peso con respecto a la suma del polímero P (polímero aglutinante sólido) y oligómero.

Ejemplo 3a,b

A la dispersión polimérica se añadieron el 1 % en peso y el 2,5 % en peso, con respecto a la composición de aglutinante (sólido) de Joncryl 8064.

Ejemplo 4a-c

20 A la dispersión polimérica se añadieron el 1 % en peso, el 2,5 % en peso y el 5 % en peso, con respecto a la composición de aglutinante (sólido) de Joncryl 77.

### III. Ejemplos técnicos de uso

#### 1. Especificaciones generales para la producción de agentes de recubrimiento

25 Los componentes individuales (para verificación del fabricante véase la tabla 1) se dosificaron en la cantidad (partes en peso) y sucesión que se indica en la tabla 2, con agitación con un agitador de disco dentado. Después de añadir el pigmento de dióxido de titanio se aumentó la frecuencia de giro a 200 rpm y se dispersó hasta que la pasta fuera lisa, es decir, exenta de grumos. Se obtuvieron 66 partes en peso de una pasta.

30 Esta pasta se dejó, en caso necesario, enfriar a temperatura ambiente y se añadieron los componentes restantes, que se indican en la tabla 3, en las cantidades indicadas en la misma y esta sucesión a una frecuencia de giro reducida. Se obtuvieron 200 partes en peso de un agente de recubrimiento acuoso.

Partiendo de la dispersión polimérica DP se obtuvo el agente de recubrimiento B0. Partiendo de las composiciones de aglutinante que contienen oligómero según la invención del ejemplo 1 a, 2a-c, 3a-c y 4a-c se obtuvieron los agentes de recubrimiento que contienen pigmento B1a-c, B2a-c, B3a-c y B4a-c.

Tabla 1

Función	Denominación	Fabricante
Dispersante	Disperbyk <sup>®</sup> 190 (copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos pigmentativos)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Desespumantes	Byk <sup>®</sup> 020 (polisiloxano)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex <sup>®</sup> 902W (copolímero de poli(étersiloxano) que contiene ácido silícico)	Tego Chemie, Essen
Pigmento de óxido de titanio	Kronos <sup>®</sup> 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Espesante	DSX 2000 y DSX 1514 (espesante asociativo a base de poliuretano)	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

35

## ES 2 545 733 T3

Tabla 2: Formulación de la pasta

Componente	Denominación	Cantidad [g]
Agua		10,72
Desespumante	Byk <sup>®</sup> 020	0,96
Dispersante	Disperbyk <sup>®</sup> 190	4,7
Espesante	DSX 2000/1514 (1:0,3)	2,46
Pigmento de óxido de titanio	Kronos <sup>®</sup> 2190	47,16
Total (pasta)		66

Tabla 3: Componentes del agente de recubrimiento

Componente		Cantidad
Pasta acuosa		66
Agua		7,7 -x <sup>1)</sup>
Disolvente	Propilenglicol	4,36
Desespumante	Tego Airex <sup>®</sup> 902W	0,04
Composición acuosa de aglutinante		121,9 + x <sup>1)</sup>
Total		200,0

<sup>1)</sup> El valor 121,9, es decir, x = 0, sirve para el ejemplo comparativo B0, es decir, para la dispersión polimérica DP pura con un contenido en sólidos del 46 % sin oligómero añadido. Las composiciones que contienen oligómeros presentaron en parte un contenido en sólidos reducido o aumentado, de modo que mediante adición a la dispersión polimérica DP se obtuvo una composición con un contenido de sólidos reducido o aumentado con respecto a la dispersión de partida DP. Para añadir en la formulación de pintura en cada caso la misma cantidad de aglutinante (sólido), se añadió correspondientemente más o menos de la composición mezclada. La introducción de agua adicional o reducida que se produce con ello se corrigió mediante retirada o adición de la cantidad de agua añadida en la formulación de pintura (7,7 en la formulación con la dispersión polimérica DP pura).

2. Ensayo del agente de recubrimiento que contiene pigmento acuoso B1a, B2a-c, B3a,b y B4a-c

- 5 La determinación del brillo de la composición de recubrimiento se realiza según la norma DIN EN ISO 2813. La composición de recubrimiento se aplica con una anchura del intersticio de 240 mm a una placa de vidrio y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. El cuerpo de ensayo se introduce en un reflectómetro calibrado de tipo turbidez-brillo (empresa Byk-Gardner, Geretsried) y el valor del reflectómetro se leyó a 20° y 60° de ángulo de incidencia, así como la turbidez (pérdida de brillo). El valor de reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto mayor es el valor, mayor es el brillo). La pérdida de brillo es una medida de la reflexión difusa (cuando
- 10 menor es el valor, mayor es el brillo).

Tabla 4:

Agente recubrimiento	de Composición aglutinante	de Agua x [g]	*[% peso]	en Brillo (60°)	Brillo (20°)	Turbidez
B0	DP	-	-	77,5	52,2	187
B1a	1a	-	1	88,8	71,5	59,3
B2a	2a	-1,1	0,6	78,8	60,7	129
B2b	2b	-2,5	1,5	84	66,9	105

# ES 2 545 733 T3

(continuación)

Agente recubrimiento	de Composición aglutinante	de Agua x [g]	*[% peso]	en Brillo (60°)	Brillo (20°)	Turbidez
B2c	2c	2,0	3	89,4	78,2	25,5
B3a	3a	-0,4	0,2	86,3	60,8	79,5
B3b	3b	0,1	0,6	88,6	69,2	58,5
B4a	4a	0,8	0,1	83,6	55,7	87,8
B4b	4b	1,5	0,2	88,4	72,3	33,3
B4c	4c	1,2	0,6	89,2	74,6	29,8

---

\* % en peso de oligómero con respecto a la suma de polímero P (sólido) y oligómero.

---

## REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de aglutinantes que contiene:
  - al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+60$  °C en forma de una dispersión polimérica DP acuosa, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
  - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350.
2. Composición acuosa de aglutinantes según la reivindicación 1, obteniéndose el oligómero mediante polimerización radicalaria de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados con una solubilidad en agua  $< 30$  g/l a  $25$  °C y  $100$  kPa y uno o varios ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y dado el caso hasta el 10 % en peso, con respecto a la totalidad de monómeros en forma polimerizada, de otros monómeros.
3. Composición acuosa de aglutinantes según las reivindicaciones 1 o 2, obteniéndose el oligómero mediante polimerización sin disolvente.
4. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 3, obteniéndose el oligómero mediante polimerización sin disolvente de
  - (i) al menos un monómero hidrosoluble seleccionado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico y ácido itacónico, en particular ácido acrílico y ácido metacrílico y
  - (ii) al menos un monómero seleccionado entre ésteres alquílicos del ácido acrílico, ésteres alquílicos del ácido metacrílico, acrilamidas y sus derivados, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.
5. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 4, preparándose el oligómero mediante polimerización sin disolvente a una temperatura de  $180$  a  $270$  °C.
6. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 5, presentando el oligómero una polidispersidad  $M_w/M_n < 5$ .
7. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 6 que contiene:
  - al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+60$  °C en forma de una dispersión polimérica DP acuosa, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
  - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $+60$  a  $+120$  °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350 y
  - del 0,01 al 15 % en peso, preferentemente del 0,02 al 10 % en peso, de poliestireno con respecto a la totalidad de aglutinante (sólido).
8. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 7, usándose para la polimerización en emulsión al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 85 % en peso, de modo particularmente preferente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M, de un monómero monoetilénicamente insaturado M1 (monómero principal) con una solubilidad en agua  $< 30$  g/l.
9. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 1 a 8, usándose para la polimerización en emulsión adicionalmente a al menos un monómero principal M1 hasta el 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M, de uno o varios monómeros M2, que presenta una solubilidad en agua  $\geq 30$  g/l.
10. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 8 o 9, usándose adicionalmente para la polimerización en emulsión del 0,5 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M, de al menos un poliéter(met)acrilato.
11. Composición acuosa de aglutinantes según una de las reivindicaciones 8 a 10, usándose adicionalmente para la polimerización en emulsión del 0,5 al 15 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros M, de al menos un monómero que presenta grupos urea.
12. Recubrimiento en forma de una composición acuosa que contiene:

- del 10 al 60 % en peso de al menos un polímero P con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de -20 a + 60 °C, que puede obtenerse mediante polimerización radicalaria en emulsión de al menos un monómero M etilénicamente insaturado y
- 5 - del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la suma de polímero P y oligómero, de uno o varios oligómeros contruidos a partir de monómeros etilénicamente insaturados con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de +60 a +120 °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350,
- hasta el 70 % en peso de cargas inorgánicas y/o pigmentos inorgánicos,
- del 0,1 al 20 % en peso de coadyuvantes habituales y
- 10 - agua hasta el 100 % en peso.
- 13. Agente de recubrimiento según la reivindicación 12 en forma de una pintura de alto brillo con una concentración volumétrica de pigmento (CVP) en el intervalo de 12 a 30, preferentemente en el intervalo de 15 a 30.
- 14. Procedimiento para la producción de recubrimientos con brillo aumentado, en el que se aplica sobre un sustrato un agente de recubrimiento acuoso según la reivindicación 12.
- 15 15. Uso de oligómeros con un peso molecular promedio  $M_w$  de 1000 a 30000 g/mol y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de +60 a +120 °C y un índice de acidez en el intervalo de 50 a 350, en mezcla con una dispersión polimérica tal como se define en las reivindicaciones 1, 8 a 11, para aumentar el brillo de los recubrimientos fabricados con los mismos.