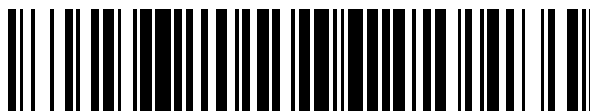


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 605**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01)
C08F 291/12 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
C08L 35/00 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012** **E 12794982 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015** **EP 2791180**

54 Título: **Uso de dispersiones poliméricas acuosas para mejorar la resistencia frente al ataque de productos químicos**

30 Prioridad:

15.12.2011 EP 11193689

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

05.02.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

ROLLER, SEBASTIAN;
DERSCH, ROLF;
DITTRICH, UWE;
BALK, ROELOF;
LOHMEIJER, BASTIAAN y
TROMSDORF, ULRICH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 605 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

Uso de dispersiones poliméricas acuosas para mejorar la resistencia frente al ataque de productos químicos

La presente invención se refiere al uso de una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse polimerizando una composición 1 de compuestos (monómeros) que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado según el procedimiento de polimerización en emulsión acuosa por radicales hasta una conversión de al menos el 90 %, preferentemente de al menos el 95 % y de modo particularmente preferente de al menos el 98 % en peso, con respecto a la composición monomérica 1 que se va a polimerizar (etapa de polimerización 1), y a continuación, en presencia de la mezcla producto de la etapa de polimerización 1, polimerizando una composición 2 de compuestos (monómeros) que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado según el procedimiento de polimerización acuosa por radicales (etapa de polimerización 2) con la condición de que

a) la composición 1 esté preparada de modo que en la única copolimerización estadística de la composición 1 se obtenga un polímero 1 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg1 > 0^{\circ}C$, preferentemente $> 10^{\circ}C$, de modo particularmente preferente $> 20^{\circ}C$,

b) la composición 2 esté preparada de modo que en la única copolimerización estadística de la composición 2 se obtenga un polímero 2 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg1 > 80^{\circ}C$, particularmente $> 100^{\circ}C$

c) la diferencia entre $Tg1$ y $Tg2$ sea al menos de $50^{\circ}C$,

d) adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se incorpore por polimerización al menos un monómero de adhesión diferente de estos monómeros que contenga al menos un grupo etilénicamente insaturado y el elemento nitrógeno en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar,

e) de la cantidad total de los monómeros de adhesión que se van a polimerizar según d) del 20 al 100 % en moles se polimericen en la etapa de polimerización 1

f) la cantidad de la composición i, que se relaciona con el valor del límite inferior Tgi , con respecto a la cantidad total de las composiciones 1 y 2, sea del 60 al 90 % en peso, preferentemente del 70 al 85 % en peso,

g) y adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se polimerice al menos un monómero diferente de estos monómeros, seleccionado del grupo de ácido itacónico, (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), acrilnitrilo en una cantidad del 0,2 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar, preferentemente en la etapa de polimerización 1.

para composiciones de recubrimiento con una resistencia frente a la influencia de productos químicos mejorada, particularmente con una resistencia a crema para manos mejorada.

Además, la presente invención se refiere también a composiciones de recubrimiento que contienen las dispersiones poliméricas acuosas con una resistencia frente a productos químicos mejorada, particularmente con una resistencia a crema para manos mejorada.

Las dispersiones poliméricas acuosas son sistemas fluidos que contienen como fase dispersa en medio de dispersión acuosa partículas poliméricas que se encuentran en una distribución dispersa estable. El diámetro de las partículas poliméricas se encuentra, en general, principalmente en el intervalo de 0,01 a 5 μm , a menudo principalmente en el intervalo de 0,01 a 1 μm .

Al igual que las soluciones poliméricas, en la evaporación del disolvente, las dispersiones poliméricas acuosas presentan en la evaporación del medio de dispersión acuoso la capacidad de formar películas poliméricas transparentes, por lo que las dispersiones poliméricas acuosas se usan en una pluralidad de formas como aglutinantes, por ejemplo para pinturas o masas para el recubrimiento de cuero.

El que una dispersión polimérica acuosa forme después de la evaporación del agua una película transparente cohesiva o genere una capa pulverizable quebradiza opaca, a diferencia de la solución polimérica, depende del tipo del polímero dispersado y de la temperatura a la que se realiza la formación de la película. La temperatura mínima a la que se forma aún una película transparente sin grietas se denominará a continuación temperatura de formación de película inferior (MFT) de la dispersión polimérica acuosa en cuestión. Por debajo de la MFT no se produce ninguna formación de película (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 19, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim (1980), página 17).

Se conocen dispersiones de acrilato de dos etapas que muestran resistencia al apelmazamiento en combinación con una formación de película aceptable (documento EP 710 680).

Una resistencia mejorada frente a productos químicos, por ejemplo una resistencia mejorada a crema para manos, de estas dispersiones, sin embargo, no se describe.

Los pasamanos de escaleras, las puertas, los muebles barnizados u otros enseres pueden ser un elemento decorativo en cada vivienda. Después de un uso prolongado, no obstante, destacan por diferencias fácilmente perceptibles visualmente entre los sitios de una barandilla o de una cubierta de madera que se han tocado con la mano en el uso diario y las partes de la pieza mobiliaria que no han sufrido ningún contacto. Las superficies que se tocan a menudo brillan, están a menudo "grasientas" o sucias, parcialmente se ha desgastado mecánicamente el barniz. La causa es, generalmente, que las cremas para manos, el sudor de las manos y la grasa corporal en la superficie que se toca a menudo debilitan el barniz y esta, por lo tanto, tiende a ensuciarse. A este respecto son necesarias soluciones que sean sistemas más resistentes frente al ataque de la grasa y de la suciedad que los conocidos. Los barnices de acrilato clásicos son a este respecto inadecuados, dado que su resistencia a la grasa y al sudor de las manos no es óptima.

Los barnices alquídicos que contienen disolventes, generalmente con secantes de metales pesados, son, de hecho, desde un punto de vista técnico una alternativa, pero no representan una tecnología prometedora respetuosa con el medio ambiente. Los sistemas de poliuretano tienen una ventaja, generalmente, en aspectos mecánicos de superficie. En algunos casos se describe una resistencia a la grasa mejorada, pero los costes elevados de su tipo de materias primas limitan su uso. Los sistemas de acrilato económicamente aceptables con las propiedades de uso necesarias pueden cubrir los huecos en la elección de materias primas.

El documento WO 98/35994 describe polímeros en emulsión para aplicaciones de pintura y de recubrimiento con una combinación de resistencia al apelmazamiento, a agua y a etanol. Los polímeros se basan en una mezcla monomérica que contiene un monómero con un grupo muy polar (al menos el 0,5 %, con respecto a la masa de todos los monómeros, de monómeros carboxilados, así como al menos el 0,8 %, con respecto a la masa de todos los monómeros, de monómeros sulfonados, véase la reivindicación 1), un monómero con una unidad que contiene silicio hidrolizable, así como un monómero no funcional. En caso de que se use menos del 1,5 %, con respecto a la masa de todos los monómeros, de los monómeros que contienen silicio, el polímero contiene adicionalmente al menos el 0,1 % de un reticulante al menos doblemente insaturado. Los polímeros en emulsión pueden prepararse en dos etapas, presentando la primera etapa una temperatura de transición vítrea $< 25^{\circ}\text{C}$ y la segunda etapa una temperatura de transición vítrea $> 60^{\circ}\text{C}$. Los sistemas conducen a una resistencia al apelmazamiento temprana y final buena sin, a este respecto, perder resistencia al agua y a disolventes, y producen recubrimientos con una resistencia de adecuada a excelente frente al agua y mezclas de etanol/agua.

El documento US 2005/0256257 describe dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse mediante la polimerización de una mezcla de monómeros, que contienen un monómero no iónico, uno con funcionalidad carboxi, así como uno que contiene fósforo. Además, pueden usarse monómeros que contienen silano, monómeros que portan grupos con funcionalidad carbonilo o con funcionalidad reactiva con aldehído, monómeros con funcionalidad OH o amino. Los aglutinantes contenidos se usan para recubrimientos para metal o plástico, particularmente como protección de la corrosión para sustratos metálicos.

El documento WO 2004/003074 describe emulsiones de curado dual constituidas por un polímero dispersado que contiene grupos con funcionalidad de tipo acetoacetoxi con una temperatura de transición vítrea de $0-100^{\circ}\text{C}$, así como acrilato multifuncional. Además, la composición acuosa contiene una base volátil en cualquier cantidad, que transforma los grupos con funcionalidad de tipo acetoacetoxi en las enaminas correspondientes. Los recubrimientos según la invención muestran después del endurecimiento UV una resistencia a cremas para manos mejorada con respecto a un recubrimiento comparativo basado en un polímero dispersado exento de acetoacetoxi.

El documento WO 2005/058993 describe una composición de recubrimiento reciclable que contiene un polímero de poliuretano, así como dos polímeros vinílicos definidos de forma diferente.

El documento EP 1 418 192 describe resinas de poliuretano dispersables en agua, no disueltas en agua con un contenido de grupos carbonato alto. Los barnices a base de la resina de poliuretano que contiene grupos OH diluibles con agua según la invención presentan en combinación con dispersiones de poliuretano una resistencia a loción de bronceado significativamente mejor, en comparación con el uso de aglutinantes no según la invención.

El documento DE 3630356 describe pigmentos metálicos recubiertos con resina plástica, en los que las partículas metálicas están recubiertas con una resina plástica, para su uso en pinturas metálicas. Las variaciones de resina plástica que se basan en un monómero al menos tres veces etilénicamente insaturado muestran ventajas con respecto a la resistencia frente a productos cosméticos, así como frente a impresiones de dedos.

Ninguno de los escritos citados enseña un modo de mejora de la resistencia frente a productos químicos, particularmente la resistencia a crema para manos. No se produce, del mismo modo, ninguna relación entre la temperatura de transición vítrea, proporción de coraza, monómeros, etc, y la resistencia a crema para manos.

Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar dispersiones poliméricas acuosas que presenten una resistencia mejorada frente a productos químicos, particularmente con resistencia a crema para manos mejorada, con respecto a dispersiones poliméricas acuosas del estado de la técnica.

De forma correspondiente, se ha encontrado uso para las dispersiones poliméricas acuosas definidas al comienzo del presente documento que presentan frente a las dispersiones poliméricas ya conocidas del estado de la técnica

de un modo sorprendente una resistencia mejorada frente a productos químicos, particularmente una resistencia mejorada a crema para manos en recubrimientos, particularmente en barnices de brillo satinado acuosos.

Ventajosamente se usan las dispersiones poliméricas acuosas según la invención en las que la cantidad de la composición monomérica i, a la que está asociado el valor límite Tgi, con respecto a la cantidad total de las composiciones 1 y 2, es de 60 a 90, preferentemente de 70 a 85. El valor de la diferencia entre Tg1 y Tg2 es al menos de 50 °C. De un modo adecuado a la aplicación técnica el valor de la diferencia entre Tg1 y Tg2 es de 60 a 120 °C o de 40 a 80 °C.

Además, es adecuado cuando el valor límite inferior Tgi se encuentra en el intervalo de >0 a > 20 °C.

De modo correspondiente, se ha demostrado que es favorable que el valor límite más elevado de ambas Tgi se encuentre en el intervalo de > 80 °C, preferentemente de > 100 °C.

Para una Tgi predeterminada para la composición monomérica i se puede combinar la composición monomérica i de un modo sencillo por medio de la igualdad según Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956) y Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, volumen 19, 4ª edición, página 18) sirve para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos estadísticos con una buena aproximación

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

siendo $x^1, x^2, \dots x^n$ son fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de, en cada caso, polímeros contruidos solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin.

Experimentalmente se puede realizar una copolimerización estadística de una composición monomérica i esencialmente de modo que se polimerice una mezcla monomérica correspondiente a la misma según el procedimiento de alimentación del procedimiento de polimerización en emulsión acuosa por radicales, es decir, se emulsiona la mezcla monomérica en fase acuosa previamente y se deja discurrir en la medida en que se consume al recipiente de polimerización con adición de iniciadores de modo que la conversión de polimerización de los monómeros que ya se encuentran en el recipiente de polimerización sea > 99 % en peso. Como iniciadores son adecuados preferentemente peroxodisulfato de sodio y la temperatura de polimerización se encuentra normalmente a de 60 a 90 °C. La presión de polimerización puede ser según los monómeros > 1 atm (101,325 kPa). Como dispersantes pueden usarse las sustancias recomendadas en esta etapa para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas según la invención. El peso molecular puede ajustarse de un modo conocido usando conjuntamente sustancias reguladores del peso molecular (por ejemplo, mercaptano) y/o las cantidades de iniciador usadas. En ausencia de sustancias reguladoras del peso molecular y el uso del 0,1 al 2 % en peso, con respecto a la cantidad de monómeros, de iniciador de la polimerización, puede obtenerse una dispersión polimérica acuosa cuya temperatura de transición vítrea corresponda a la Tg límite.

Entre las dispersiones poliméricas acuosas según la invención son preferentes aquellas en las que la etapa de polimerización 1 corresponde a la composición monomérica que está asociada con el valor límite inferior Tgi, es decir, según la invención es preferente la serie de etapas blando/duro.

Para la construcción de las composiciones monoméricas 1 y 2 se consideran particularmente monómeros polimerizables por radicales monoetilénicamente insaturados tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de carbono tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butarato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, tales como particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcanos que presentan, en general, de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono tales como, particularmente, éster metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico, terc-butílico, norbornílico, isobornílico y 2-etilhexílico del ácido acrílico y metacrílico, éster dimetílico del ácido maleico o éster n-butílico del ácido maleico, nitrilos, ácidos carboxílicos α, β -monoetilénicamente insaturados tales como acrilnitrilo y metacrilnitrilo y dienos conjugados C4-8 tales como 1,3-butadieno e isopreno. También son importantes monómeros disponibles comercialmente VEOVA® 9-11 (VEOVA X es una denominación comercial de la empresa Shell y representa éster vinílicos (de ácidos carboxílicos, que se denominan también ácidos versáticos® X).

A partir de los monómeros mencionados anteriormente se selecciona generalmente la proporción principal de las composiciones monoméricas 1 y 2, que, con respecto a la composición monomérica correspondiente, reúnen una proporción superior al 50 % en peso. Los monómeros que por sí mismos proporcionan homopolímeros habitualmente en forma polimerizada, que presentan una solubilidad aumentada, están contenidos en ambas composiciones monoméricas en el caso normal únicamente en cantidades modificantes. Con respecto a la cantidad total de la composición monomérica correspondiente son estas normalmente inferiores al 50 % en peso, generalmente inferiores al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, a menudo también del 0,1 al 5 %

en peso. Ejemplos de monómeros de este tipo son ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C y sus amidas tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además de ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico y sales hidrosolubles de los ácidos mencionados anteriormente.

- 5 Preferentemente, la composición monomérica 1, así como también la composición monomérica 2, contiene del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la composición monomérica i correspondiente, de monómeros modificadores mencionados anteriormente, cuyos homopolímeros presentan una solubilidad en agua aumentada.

De modo muy particularmente preferente, la composición monomérica 1 contiene ácido itacónico y/o metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y/o acrilnitrilo.

- 10 Además de los monómeros ya indicados, las composiciones monoméricas 1 y 2 pueden comprender en cantidades secundarias, generalmente del 0,01 al 5 % en peso, con respecto a la composición monomérica i correspondiente, de monómeros que producen dentro de la partícula de polímero dispersada individual una reticulación de las cadenas poliméricas. Son particularmente adecuados con respecto a esto monómeros que presentan dos o más grupos no conjugados etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo los di-ésteres de alcoholes dihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, entre los que, a su vez, se usan preferentemente
- 15 los ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Por ejemplo, se pueden mencionar diacrilatos y dimetilacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, así como diacrilato de propilenglicol. Además son adecuados divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, bisacrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo. Naturalmente, la composición monomérica 1 y la composición monomérica 2 comprenden simultáneamente dichos monómeros prerreticulantes. A veces también es favorable, no obstante, que solo una de las dos composiciones monoméricas contenga dichos prerreticulantes. A menudo son solo componente de la primera o de la segunda etapa de polimerización. Es adecuado, en particular, su uso exclusivo en la etapa de polimerización dura. No obstante, también pueden usarse en la etapa de polimerización blanda.

- 25 Muchas veces es adecuado que al menos una de las dos composiciones monoméricas 1, 2, o también las dos, comprenda en cantidades secundarias, habitualmente del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a la composición monomérica i correspondiente, monómeros que produzcan solo durante la formación de película una reticulación.

Por ejemplo, se pueden mencionar monómeros que presentan grupos carbonilo tales como acroleína, metacroleína, diacetona-acrilamida y diacetona-metacrilamida, así como éster vinílico del ácido acetoacético. Los monómeros

30 mencionados producen, por ejemplo, después una posreticulación, cuando la dispersión polimérica acuosa contiene simultáneamente una cantidad correspondiente de un compuesto de poliamina añadido. Como tales son adecuados, particularmente, las dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos que presentan de 2 a 10 átomos de C. Ejemplos de las mismas son dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutámico, dihidrazida de ácido adípico o dihidrazida de ácido sebácico.

- 35 Otro monómero que produce una posreticulación es, por ejemplo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo (solo o en combinación con poliaminas o polialdehídos tales como glioxal).

Además, son adecuados para la posreticulación los componentes poliméricos que presentan uniones orgánicas de Si hidrolizables. Por ejemplo, se pueden mencionar los monómeros copolimerizables metacriloxipropiltrimetoxisilano y viniltrimetoxisilano. Otros componentes poliméricos del tipo correspondientes se encuentran en el documento DE-A

40 43 41 260. Si las partículas poliméricas dispersadas presentan grupos carboxilo, se puede producir una posreticulación también mediante la adición de sales metálicas que presentan cationes polivalentes (por ejemplo, sales de Mg, Ca, Zn o Zr).

- También son adecuados monómeros que presentan grupos epoxi, hidroxilo y/o N-alquilol tales como, por ejemplo, acrilato de glicidilo, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida y monoésteres de alcoholes dihidroxílicos y ácidos
- 45 carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo para la posreticulación.

- Si las dispersiones poliméricas acuosas según la invención comprenden sistemas que producen prerreticulación y posreticulación, con las temperaturas de transición vítrea Tg1 y Tg2 asociadas según la definición con las composiciones monoméricas 1 y 2 se quiere decir temperaturas de transición vítrea que se van a determinar
- 50 excluyendo estos componentes de reticulación contenidos únicamente en cantidades secundarias. En general, la prerreticulación y/o la postreticulación repercuten ventajosamente sobre la temperatura inicial (inmediatamente después de la formación de película) y la temperatura de apelmazamiento final (después de varios días).

Preferentemente se seleccionan las composiciones monoméricas 1 y 2 del modo descrito anteriormente del grupo de los monómeros siguientes:

- 55 acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, estireno, acrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilato de n-hidroxietilo, metacrilato de n-

hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de n-hidroxipropilo, ácido acrilamidopropanosulfónico, así como ácido vinilsulfónico y sus sales de metales alcalinos,

N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona y N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. (metacrilato de 2-ureido, UMA), ácido itacónico y metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).

- 5 De modo particularmente preferentemente se seleccionan las composiciones monoméricas 1 y 2 del modo descrito anteriormente del grupo de los monómeros siguientes:

10 acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilnitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona, N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona. (metacrilato de 2-ureido, UMA), ácido itacónico y metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).

15 En general, se ha demostrado que es adecuado que, por una parte, la composición monomérica i con el valor de T_{gi} inferior, con respecto a la composición monomérica i, comprenda del 10 al 50 % en peso de dichos monómeros, cuyos homopolímeros presentan valores de T_g superiores al T_{gi} inferior y, por otra parte, las composición monomérica i con el valor de T_{gi} superior, del mismo modo, comprenda simultáneamente del 0 al 25 % de dichos monómeros, cuyos homopolímeros presentan valores de T_g inferiores al T_{gi} superior. En general, son ventajosas las dispersiones poliméricas acuosas según la invención cuya MFT sin adición de coadyuvantes de formación de película sea < 30 °C, preferentemente < 10 °C.

Como monómero de adhesión que contiene nitrógeno se consideran particularmente monómeros polimerizables por radicales con al menos un grupo amino-, ureido- o N-heterocíclico.

- 20 Una pluralidad de dichos monómeros de adhesión adecuados se encuentra en el documento EP-B 421 185, en el documento EP-B 379 892 en la página 3, en el documento EP-A 609 756 en la página 2, en el documento DE-A 43 34 178, en el documento DE-A 39 02 067 en las páginas 3/4 y las referencias citadas en estos documentos.

25 Pueden mencionarse, por ejemplo, acrilato y metacrilato de aminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato y metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo, 1-acrilato y 1-metacrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetilo, acrilato y metacrilato de 2-N-morfolinoetilo, acrilato y metacrilato de 2-N-piperidinoetilo, N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida y -metacrilamida, N-dimetilaminoetilacrilamida y -metacrilamida, N-dietilaminoetilacrilamida y -metacrilamida, N-(4-morfolinometil)acrilamida y -metacrilamida, vinilimidazol, así como derivados monoetilénicamente insaturados de etilenurea tales como N-(2-acrililoiloxietil)-etilenurea, N-(b-acrilamidoetil)-etilenurea, N-2-(alilcarbamato)aminoetilimidazolidinona (WAM IV de la empresa Air Products and Chemicals), N-(3-aliloxi-2-hidroxipropil)aminoetiletilenurea (Sipomer® WAM de la empresa Alcolac), N-viniletilenurea, N-viniloxietiletilenurea, N-metacriloxiacetoxietiletilenurea, N-(acrilamidometilen)etilenurea, N-(metacrilamidometilen)etilenurea, así como las particularmente preferentes N-(2-metacrililoiloxietil)etilenurea [1-(2-metacrililoiloxietil)imidazolin-2-ona metacrilato de ureido-etilo metacrilato de etilenureaetil (Plex® 6844-0 de la empresa Rhône-Poulenc) y N-(metacrilamidoetil)etilenurea N-(b-metacrilamidoetil)etilenurea (Sipomer WAM II de la empresa Rhône-Poulenc). Otros monómeros de ureido particularmente adecuados se mencionan en un artículo general de R.W. Kreis, A.M. Sherman, Developments in "Ureido Functional Monomer for Promoting Wet Adhesion in Latex Paints, Water-Borne and Higher Solids Coating Symposium del 3 al 5/02/1988, Nueva Orleans, Luisiana".

40 Preferentemente se polimerizan del 30 al 100 % en moles, o del 40 al 100 % en moles, o del 50 al 100 % en moles de monómeros de adhesión que contienen el elemento nitrógeno que se van a polimerizar según la invención en la etapa de polimerización 1. Con respecto a un equilibrio óptimo de todas las propiedades deseadas se obtienen dispersiones poliméricas acuosas según la invención particularmente ventajosas cuando en la etapa de polimerización 1 se copolimerizan del 40 al 60 % en moles de monómeros de adhesión que se van a polimerizar en conjunto según la definición.

45 Preferentemente se preparan las dispersiones poliméricas acuosas según la invención con un contenido de sólidos > 40, ventajosamente > 50 % en peso, con respecto a la totalidad de la dispersión polimérica acuosa. Generalmente el contenido de sólidos adecuado para aplicación técnica es del 40 al 70 % en peso.

50 Con respecto a las propiedades de aplicación técnica deseadas es favorable que el diámetro promedio en peso de las partículas poliméricas dispersadas se encuentre en el intervalo de 40 a 300 nm. Un diámetro de partícula polimérica promedio en peso particularmente favorable es de 50 a 200 nm o de 50 a 150 nm. Si la viscosidad dinámica de la dispersión polimérica acuosa según la invención no tiene un papel esencialmente determinante, la distribución del diámetro de partícula polimérica es preferentemente estrecho. La falta de uniformidad de la distribución del diámetro de partícula polimérica debería ser inferior a 5, preferentemente inferior a 2. Corresponde a la relación de partícula polimérica promedio en peso con respecto a promedio en número.

55 La preparación de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención se realiza según la definición "*product by process* (producto por proceso)" indicada al comienzo del presente documento del objeto según la invención, es decir, según el procedimiento de polimerización en emulsión acuosa por radicales en presencia de dispersantes e iniciadores de la polimerización por radicales.

La relación de la fase acuosa con respecto a la cantidad total de los monómeros usados en ambas etapas se elige, a este respecto, de forma correspondiente al contenido de sólidos deseado de la dispersión polimérica acuosa que se va a preparar.

A este respecto, la composición monomérica 1 puede estar presente como una mezcla monomérica correspondiente a la misma en forma de una emulsión monomérica acuosa en conjunto en el recipiente de polimerización o esta se dosifica parcial o totalmente en el transcurso de la etapa de polimerización 1 emulsionada en medio acuoso o en forma exenta de agua. Naturalmente, la composición monomérica 1 puede realizarse también solo con observación integral a lo largo de la totalidad de la etapa de polimerización 1. En este caso, se añade al recipiente de polimerización una mezcla monomérica temporalmente variable en su composición, cuya composición únicamente corresponde a la observación integral de la composición monomérica 1. Este último modo de procedimiento es menos preferente. Al finalizar la etapa de polimerización 1, la composición monomérica 2 puede añadirse del modo correspondiente al recipiente de polimerización de una vez o dosificarse parcial o totalmente en el transcurso de la etapa de polimerización 2 emulsionada en medio acuoso o en forma exenta de agua. Los monómeros de adhesión que se van a polimerizar según la invención se añaden preferentemente al recipiente de polimerización de forma mezclada con los monómeros habituales o sus emulsiones. Preferentemente, por lo tanto, se añaden en ambas etapas de polimerización al recipiente de polimerización a lo largo de la etapa de polimerización correspondiente mezclas monoméricas temporalmente constantes en su composición. Esto último se realiza con la ventaja de que la reacción de polimerización de los monómeros ya añadidos al recipiente de polimerización en cada punto temporal después del comienzo de la polimerización es > 90 % en peso, preferentemente > 95 % en peso y de modo particularmente preferente > 98 % en peso.

En ambas etapas se desencadena la polimerización mediante iniciadores radicalarios habituales. Como tales se consideran todos los que son capaces de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. A este respecto se trata tanto de peróxidos, por ejemplo, de peroxodisulfato de metal alcalino o amonio, pero también de compuestos azoicos tales como azo-bisobutironitrilo o ácido 4,4'-azo-bis-cianovaleriánico. Ventajosamente, también se usan sistemas combinados que están compuestos por al menos un reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo y la sal metálica de sodio del ácido hidroximetanosulfónico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico y de modo muy particularmente preferente sistemas combinados que además contienen una cantidad reducida de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede estar presente en diversos estados de oxidación, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, usándose en lugar de ácido ascórbico también, a menudo, la sal metálica de sodio de ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio o hidrogenosulfito de sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno a menudo peroxodisulfatos de metales alcalinos y/o peroxodisulfato de amonio. En lugar de sales de hierro (II) se usa a menudo también una sal de V o una combinación de sales hidrosolubles de Fe/V. Preferentemente la cantidad de los sistemas iniciadores radicalarios usados, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar, es del 0,1 al 2 % en peso. Los iniciadores de polimerización pueden estar presentes de un modo conocido de por sí por el experto en función de su tipo a la vez en el recipiente de polimerización o estos se pueden añadir en continuo según la medida en que se vayan consumiendo, es decir, según el avance de la polimerización.

La presión de polimerización y la temperatura de polimerización son de una importancia secundaria. En general se opera en ambas etapas de polimerización a temperaturas entre la temperatura ambiente y 100 °C, preferentemente de 50 a 95 °C y de modo particularmente preferente de 60 a 90 °C. El uso de presión reducida o aumentada es posible, así como que la temperatura de polimerización también supere los 100 °C y pueda ser de hasta 130 °C y superior. Preferentemente, se polimerizan monómeros fácilmente volátiles tales como etileno y butadieno a presión aumentada. Para la regulación del valor del pH del medio de polimerización se usan durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales según la invención preferentemente un tampón del pH tal como NaHCO_3 , Na_2CO_3 , acetato de Na o $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5$. Ventajosamente, el tampón de pH se incorpora en las emulsiones monoméricas acuosas que se van a alimentar. Preferentemente el pH se tampona a un valor de 3 a 6. Estas medidas proporcionan una carencia de coagulado y de manchas (microcoagulado) de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención. Como alternativa al uso de tampones puede neutralizarse parcialmente la emulsión monomérica acuosa que se va a añadir también por medio de una base fuerte (por ejemplo NaOH) a pH 3 a 6. El valor del pH final de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención listas para su uso se aumenta generalmente por medio de amoniaco, hidróxido alcalino (NaOH, KOH), óxido alcalino, óxido alcalinotérreo, hidróxido alcalinotérreo ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ZnO, carbonatos e hidrogenocarbonatos metálicos o aminas tales como 2-amino-2-metil-1-propanol, etanolamina, dietanolamina, trietilamina, morfolina, N,N-dimetiletanolamina o 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol a valores superiores a 7, preferentemente de hasta 9.

Para mejorar la reproducibilidad y el ajuste del diámetro de partícula definido se desacoplan la fase de formación de partícula polimérica y la fase de crecimiento de partícula polimérica adecuadamente entre sí de un modo conocido por el experto de por sí de modo que esté presente en el recipiente de polimerización una cantidad definida de dispersión polimérica acuosa preformada (una semilla de látex) o que la misma se forme previamente in situ en el mismo. La cantidad añadida a la polimerización en emulsión acuosa por radicales de dispersante en otro transcurso se mide, a este respecto, generalmente de modo que no se sobrepase más la concentración de formación de micelas crítica y de este modo se evite una formación nueva de partículas poliméricas. Si se logra una distribución del diámetro de partícula ancho para la generación de dispersiones poliméricas acuosas según la invención muy

concentradas, se alimentan generalmente al recipiente de polimerización de un modo conocido de por sí adicionalmente durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales semillas de látex. Naturalmente, puede usarse conjuntamente en el marco de la polimerización en emulsión acuosa por radicales según la invención también el agente regulador del peso molecular tal como, por ejemplo, mercaptano. Esto facilita generalmente la formación de película (baja MFT) y favorece, por lo tanto, el nivel de brillo. A menudo se realiza la polimerización, no obstante, en ausencia del mismo. Como el procedimiento de polimerización por radicales en general, el procedimiento según la invención puede usarse por el experto de un modo conocido tanto en atmósfera de gas inerte (por ejemplo, N₂, Ar) como también en atmósfera que contiene oxígeno (por ejemplo, aire).

Como dispersantes que garantizan la estabilidad de la dispersión polimérica acuosa según la invención pueden considerarse tanto coloides de protección como también emulsionantes que se usan habitualmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosas por radicales.

Coloides de protección adecuados son, por ejemplo, copolímeros que contienen poli(alcoholes vinílicos), derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Una descripción exhaustiva de otros coloides de protección adecuados se encuentra en HoubenWeyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Naturalmente pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección. Preferentemente, como dispersantes se usan exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular relativo a diferencia de los coloides de protección es habitualmente inferior a 2000, preferentemente inferior a 1000. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, como catiónica o como no iónica. Naturalmente, en caso de usar mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que en caso de duda puede comprobarse mediante unos pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo sirve también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos son incompatibles la mayor parte de las veces entre sí. Emulsionantes habituales son, por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 100, resto alquilo: C4 a C12) y alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 100, preferentemente 6 a 50, resto alquilo: C6 a C20), así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C8 a C18), de hemiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de OE: 1 a 70, preferentemente 2 a 10, resto alquilo: C10 a C18) y alquifenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 100, preferentemente 6 a 50, resto alquilo: C4 a C18), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C10 a C18) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C9 a C18). Otros emulsionantes adecuados tales como ésteres de ácido sulfosuccínico se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Como emulsionantes aniónicos son también adecuados bis(ácido fenilsulfónico)éteres o sus sales alcalinas o de amonio que portan en uno o ambos anillos aromáticos un grupo alquilo C4-C24. 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).

Generalmente, la cantidad de dispersante usado es del 0,5 al 6, preferentemente del 1 al 5 y de modo particularmente preferente del 2 al 4 % en peso, con respecto a los monómeros que se van a polimerizar por radicales.

Por una resistencia mejorada frente a productos químicos se entiende, por ejemplo, una resistencia mejorada frente a crema para manos, grasa corporal, detergentes domésticos, alcoholes y otros productos químicos de uso doméstico, particularmente, no obstante, frente a la crema para manos.

El sector de uso típico de las dispersiones poliméricas acuosas según la invención es el sector de agentes de recubrimiento o de revestimiento acuosos, particularmente exentos de disolventes orgánicos, en los que se une la película formada por la dispersión polimérica acuosa con el sustrato de forma adhesiva.

A este sector están asociadas, particularmente, pinturas para paredes interiores y exteriores en el sector de la construcción.

También se pueden mencionar agentes de revestimiento industriales, particularmente en la medida en que en su uso no puedan someterse a temperaturas aumentadas o solo se pueda con dificultad. Ejemplos de dichos revestimientos son barnices de acabado, imprimaciones adherentes y aislamientos. Además, son adecuadas las dispersiones poliméricas acuosas según la invención para endurecer productos de fibra planos. Mientras que para las aplicaciones mencionadas en último término son adecuadas películas de las dispersiones plásticas puras, para el sector de recubrimientos y de pinturas se usan generalmente pigmentadas y/o con cargas. A este respecto pueden usarse recetas y formulaciones habituales, adquiriendo importancia, en vez de las ventajas de una MFT reducida, un brillo aumentado y un alargamiento de rotura aumentado. Se pueden mencionar, a este respecto, particularmente lasures, pinturas de barniz, de brillo satinado, brillantes y de brillo elevado, así como masas para el recubrimiento de cuero. Como sustratos particularmente adecuados se pueden mencionar madera, cuero, metal, plástico y materiales minerales. También son adecuados los polímeros según la invención como aditivo en aglutinantes minerales, particularmente aquellos a base de cemento.

Sobre todo, en las aplicaciones en zonas interiores es necesario que las dispersiones poliméricas acuosas según la invención estén ampliamente exentas de monómeros residuales y disolventes orgánicos. Eso puede lograrse de un modo conocido, por ejemplo mediante eliminación por destilación (particularmente destilación con vapor de agua) o mediante arrastre con un gas inerte. Naturalmente, también pueden usarse procedimientos de pospolimerización por radicales (particularmente usando sistemas de iniciadores rédox) tales como, por ejemplo, los mencionados en los documentos DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y en el documento DE-A 44 35 422 o mencionados como estado de la técnica.

Los polímeros dispersados en las dispersiones poliméricas acuosas según la invención pueden aislarse, por ejemplo, mediante secado concienzudo por pulverización o mediante coagulación de modo conocido de por sí y, a continuación, lavado. Siempre que no pueden volver a dispersarse por sí mismos en el medio acuoso, se disuelven generalmente en disolventes orgánicos. Estas soluciones pueden transferirse a medio acuoso y mediante eliminación por destilación del disolvente orgánico, así como la adición de medio de dispersión, transformarse en una distribución estable dispersa del polímero en medio acuoso.

Las dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan tamaños de partícula que presentan un diámetro de partícula promedio en peso D_w en el intervalo de ≥ 10 y ≤ 500 nm, preferentemente ≥ 20 y ≤ 200 nm y de modo particularmente preferente ≥ 20 nm a ≤ 150 nm. La determinación del diámetro de partícula promedio en peso es conocida por el experto y se realiza por ejemplo mediante el procedimiento de dispersión de luz dinámica. Por tamaño de partícula en el presente documento se entiende el diámetro de partícula promedio en peso determinado mediante el procedimiento de difracción de la luz dinámica en la dispersión (determinado según la norma ISO13321 con un clasificador por tamaño de partícula de alta resolución de la empresa Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm).

Las dispersiones poliméricas acuosas que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención con un diámetro de partícula promedio en peso $D_w \leq 150$ nm presentan una resistencia al apelmazamiento sorprendentemente buena y son adecuados, por lo tanto, particularmente, como aglutinantes para el recubrimiento de sustratos.

A este respecto, muestran a menudo ventajas tales como una necesidad reducida de espesantes para ajustar una viscosidad determinada, así como una coloración buena y profunda en el uso de pigmentos colorantes.

La dispersión polimérica acuosa presenta habitualmente un contenido de sólidos del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso.

La dispersión polimérica acuosa obtenida puede usarse como tal o mezclada con otros polímeros generalmente formadores de película como composición aglutinante en agentes de recubrimiento acuosos, tales como mezclas de pinturas o barnices.

Naturalmente pueden usarse las dispersiones poliméricas acuosas según la invención que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención también como componente en la fabricación de adhesivos, agentes de sellado, enlucidos plásticos, agentes de estucado de papel, materiales no tejidos de fibras y agentes de recubrimiento para sustratos orgánicos, así como para la modificación de aglutinantes minerales

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

- al menos una dispersión polimérica según la invención tal como se ha definido anteriormente,
- dado el caso al menos una carga (in)orgánica y/o al menos un pigmento (in)orgánico,
- dado el caso al menos un coadyuvante habitual y
- agua.

Las composiciones aglutinantes según la invención se usan preferentemente en agentes de recubrimiento acuosos. Estos agentes de recubrimiento se encuentran, por ejemplo, en forma de un sistema no pigmentado (barnices transparentes) o de un sistema pigmentado. 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 secada en porcentaje: $CVP = (V_P + V_C) \times 100 / (V_P + V_B + V_A)$. Los agentes de recubrimiento se pueden subdividir según la CVP, por ejemplo del modo siguiente:

color interior de alto relleno, resistente al lavado, blanco/mate	CVP = aproximadamente 85
color interior, resistente a la abrasión, blanco/mate	CVP = aproximadamente 80
color de fachada exterior, blanco	CVP = aproximadamente 45-55
color semibrillante, satinado mate	CVP = aproximadamente 35

color semibrillante, satinado brillante

CVP = aproximadamente 25

color muy brillante

CVP = aproximadamente 15-25

barniz transparente

CVP = < 5

Estas dispersiones se usan preferentemente en formulaciones con una CVP < 50, de modo particularmente preferente una CVP < 40

Cargas adecuadas en sistemas de barniz transparente son, por ejemplo, agentes de mateado, que reducen fuertemente el brillo según se desee. Los agentes de mateado son generalmente transparentes y pueden ser tanto orgánicos como también inorgánicos. Las cargas orgánicas a base de sílice son las más adecuadas y se están ampliamente extendidas en el comercio. Ejemplos son las marcas Syloid® de W.R. Grace & Company y las marcas Acematt® de la empresa Evonik GmbH. Los agentes de mateado orgánicos se pueden obtener, por ejemplo, de la empresa BYK-Chemie GmbH con las denominaciones Ceraflour® y Ceramat®, de la empresa Deuteron GmbH con la denominación Deuteron MK®-Marke. Otras cargas adecuadas para pinturas de dispersión 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 pinturas 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 pinturas brillantes presentan generalmente solo cantidades reducidas de cargas muy finamente divididas o no contienen ninguna carga.

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.

Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, 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 Ropaque® y AQACell®. También son adecuadas las marcas Lyconyl® de la empresa BASF SE, tales como, por ejemplo, Lyconyl®-amarillo, Luconyl®-marrón y Lyconyl®-rojo, particularmente las variantes transparentes.

Los agentes de recubrimiento según la invención (agentes de recubrimiento acuosos) pueden contener además de la dispersión polimérica, dado el caso, polímeros formadores de película, pigmentos y otros coadyuvantes adicionales.

Entre los coadyuvantes habituales se incluyen humectantes o dispersantes, 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. Son importantes los coadyuvantes de formación de película, los espesantes y los desespumantes. Coadyuvantes de formación de película adecuados son, por ejemplo, Texanol® de la empresa Eastman Chemicals y los glicoléteres y ésteres glicólicos, por ejemplo, los que pueden obtenerse comercialmente de BASF SE, con las denominaciones Solvenon® y Lusolvan®, y de Dow con la denominación comercial Dowanol®. La cantidad es preferentemente < 5 % en peso de la totalidad de la formulación. También es posible formular totalmente sin disolvente.

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 2,5 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 1,5 % en peso de espesante, con respecto al contenido total de sólidos del agente de recubrimiento. Otras indicaciones de formulación para pinturas para madera se describen exhaustivamente en "water-based acrylates for decorative coatings" de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6.

La fabricación de los agentes 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.

La pintura 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.

- 5 Las pinturas según la invención se caracterizan por un manejo sencillo y unas buenas propiedades de procesamiento. Las pinturas poseen pocas sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades de uso técnico, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo, una buena resistencia al apelmazamiento, 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 mediante los ejemplos no limitantes siguientes.

10 Ejemplos

a) Preparación de las dispersiones poliméricas acuosas

- 15 El contenido de sólidos (FG) se determinó, en general, secando una cantidad definida de la dispersión polimérica acuosa (aproximadamente 1 g) en un crisol de aluminio con diámetro interno de 5 cm a 140 °C en una cabina de secado hasta peso constante. Se llevaron a cabo dos mediciones por separado. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor promedio de, en cada caso, ambos resultados de medición. La determinación de la temperatura de formación de película mínima (MFT) se realiza según Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), página 17. Como aparato de medición se usó un banco de formación de película (placa metálica, a la que se aplicó un gradiente de temperatura). La formación de película se realizó a un espesor de capa húmeda de 1 mm. Como temperatura de formación de película mínima se indicó la temperatura a la que la película comienza a tener grietas.

Las temperaturas de transición vítrea pueden determinarse por medio de calorimetría diferencial dinámica (Dynamic Scanning Calorimetry, DSC, según la norma ASTM D 3418-08; se registran las denominadas temperaturas del punto medio).

Ejemplo comparativo 1

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

200,8 g de agua desionizada y

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

- 30 y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 29,8 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 120 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 45 minutos manteniendo el flujo másico.

- 35 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

329,1 g de agua desionizada

23,3 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

5,7 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

5,1 g de ácido acrílico

- 40 27,0 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)}

199,2 g de metacrilato de metilo y

285,5 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

174,4 g de agua desionizada

- 45 8,9 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

5,1 g de ácido acrílico

27,0 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)}
148,2 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

13,0 g de agua desionizada y
5 1,0 g de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 22,4 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 1,0 g de ácido ascórbico y 26,5 g de agua desionizada dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos másicos.

A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,9 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Los 1544 g de la dispersión polimérica acuosa obtenidos presentaban un contenido de sólidos del 45,2 % en peso. La MFT fue de 13 °C. La dispersión polimérica acuosa diluida con agua desionizada presentaba un diámetro de partícula, determinado mediante dispersión de luz dinámica, de 95 nm. La temperatura de transición vítrea de la primera etapa medida con DSC fue de -5 °C y la de la segunda etapa de 105 °C.

a) Plex® 6844-O de la empresa Röhm GmbH

Ejemplo 1:

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

201,4 g de agua desionizada y
35,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,4 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

30 363,2 g de agua desionizada
25,2 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
6,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
5,6 g de ácido acrílico
29,2 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)}
35 301,9 g de metacrilato de metilo y
221,9 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

117,9 g de agua desionizada
7,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
40 4,0 g de ácido acrílico
21,1 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)} y
115,3 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

14,0 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoniaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 23,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos máscicos.

A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 2,8 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,7 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 60 nm. Según la calorimetría diferencial dinámica, las temperaturas de transición vítrea fueron de 27 °C y 107 °C.

Ejemplo 2:

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

201,4 g de agua desionizada y

35,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,4 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos máscicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

288,3 g de agua desionizada

25,2 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

6,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

79,2 g de una solución acuosa al 7 % en peso de ácido itacónico

29,2 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)}

301,9 g de metacrilato de metilo y

221,9 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

117,9 g de agua desionizada

7,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

4,0 g de ácido acrílico

21,1 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)} y

115,3 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

14,0 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoniaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 23,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos máscicos.

A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,7 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 87 nm. Según la calorimetría diferencial dinámica, las temperaturas de transición vítrea fueron de 25 °C y 105 °C.

Ejemplo 3:

- 5 En un recipiente de polimerización equipado con dispositivo de dosificación y regulación de temperatura a 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno se dispusieron

203,6 g de agua desionizada y

35,5 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 10 y se calentaron con agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 23,5 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 8,8 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 150 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 195 minutos manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 45 minutos manteniendo el flujo másico.

- 15 Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

278,8 g de agua desionizada

23,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

5,8 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

5,2 g de ácido acrílico

- 20 27,4 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)}

60,0 g de metacrilato de metilo y

289,4 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

141,9 g de acrilnitrilo después de 20 minutos en la alimentación 1

- 25 99,0 g de agua desionizada

9,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

5,2 g de ácido acrílico

27,4 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)} y

150,2 g de metacrilato de metilo

- 30 Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

60,8 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 80 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 56,8 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 51,1 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos másicos.

- 35

A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 6,8 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

- 40 La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,3 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 129 nm. La temperatura de transición vítrea de la primera etapa medida con DSC fue de 27 °C y la de la segunda etapa de 107 °C.

Ejemplo comparativo 2

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

201,4 g de agua desionizada y

35,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 5 y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,5 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

10 290,5 g de agua desionizada

25,2 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

6,2 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

79,2 g de una solución al 7 % en peso de ácido itacónico

29,2 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)} y

15 301,9 g de metacrilato de metilo y

221,9 g de acrilato de 2-etilhexilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

1,4 g de terc-dodecilmercaptano

117,9 g de agua desionizada

20 7,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

4,0 g de ácido acrílico

21,1 g de una solución al 25 % en peso de metacrilato de ureido en metacrilato de metilo^{a)} y

115,3 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

25 14,0 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoniaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 22,5 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y una solución de 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos másicos.

30 A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

35 La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,4 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 86 nm. La temperatura de transición vítrea de la primera etapa medida con DSC fue de 21 °C y la de la segunda etapa de 105 °C.

Ejemplo 4:

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

201,4 g de agua desionizada y

40 35,1 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,4 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos

manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

	288,3 g	de agua desionizada
5	25,2 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	6,2 g	de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
	79,2 g	de una solución al 7 % en peso de ácido itacónico
	320,2 g	de metacrilato de metilo y
	211,7 g	de acrilato de 2-etilhexilo

10 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

	21,1 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo
	117,9 g	de agua desionizada
	7,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	4,0 g	de ácido acrílico
15	136,4 g	de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

	14,0 g	de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio
--	--------	---

20 Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoniaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 23,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos másicos.

A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

25 La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,2 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 86 nm. Según la calorimetría diferencia dinámica la primera temperatura de transición vítrea fue de 30 °C y la segunda de 105 °C.

Ejemplo 5:

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

	201,4 g	de agua desionizada y
	35,1 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

35 y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,4 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos másicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

40	288,3 g	de agua desionizada
	25,2 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	6,2 g	de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
	79,2 g	de una solución al 7 % en peso de ácido itacónico

382,6 g	de metacrilato de metilo y
249,3 g	de acrilato de n-butilo
21,1 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

5	117,9 g	de agua desionizada
	7,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
	4,0 g	de ácido acrílico
	136,4 g	de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

10	14,0 g	de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio
----	--------	---

Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoniaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 23,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos máscicos.

15 A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

20 La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44 % en peso. Según la calorimetría diferencia dinámica la primera temperatura de transición vítrea fue de 29 °C y la segunda de 104 °C. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 85 nm.

Ejemplo comparativo 3

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

	201,4 g	de agua desionizada y
25	35,1 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

30 y se calentaron con agitación a 87 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 32,4 g de la alimentación 1 y a continuación, manteniendo la temperatura, 2,0 g de la alimentación 3 y se polimerizó durante 5 minutos. Después se dosificaron en continuo comenzando simultáneamente la cantidad restante de la alimentación 1 en un periodo de 130 minutos y de forma paralela la cantidad restante de la alimentación 3 en un periodo de 165 minutos manteniendo los flujos máscicos. Después de finalizar la alimentación 1 se inició la alimentación 2 y se dosificó en continuo dentro de un periodo de 35 minutos manteniendo el flujo másico.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

	288,3 g	de agua desionizada
	25,2 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
35	6,2 g	de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
	79,2 g	de una solución al 7 % en peso de ácido itacónico
	264,0 g	de metacrilato de metilo y
	267,9 g	de acrilato de 2-etilhexilo
	21,1 g	de metacrilato de acetoacetoxietilo

40 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

	117,9 g	de agua desionizada
	7,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

4,0 g de ácido acrílico

136,4 g de metacrilato de metilo

Alimentación 3 (mezcla homogénea de):

14,0 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato de sodio

- 5 Al finalizar las alimentaciones 2 y 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización 30 minutos más a 87 °C. Después se añadieron 3,1 g de una solución acuosa al 25 % de amoníaco. Después de ello se dosificaron en continuo a la mezcla de polimerización comenzando simultáneamente por medio de tuberías de alimentación separadas 23,0 g de una solución acuosa al 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y 9,8 g de una solución acuosa al 10 % de ácido ascórbico dentro de un periodo de 60 minutos manteniendo los flujos máxicos.

- 10 A continuación se enfrió la dispersión polimérica acuosa resultante a temperatura ambiente, se neutralizó con 5,6 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

La dispersión polimérica acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 44,3 % en peso. El diámetro de partícula determinado mediante dispersión de la luz dinámica fue de 91 nm. Según la calorimetría diferencia dinámica la primera temperatura de transición vítrea fue de 0°C y la segunda de 106°C.

- 15 b) Investigaciones de aplicación técnica

Procedimiento de la crema para manos

- 20 La película coloreada se secó 1 semana a temperatura ambiente. A continuación se aplicó una mezcla (aceite de linaza/aceite de linaza-ácido graso 1:1) a una zona representativa de la pintura. Después de 1 h se retiró el líquido en exceso y se midieron las durezas pendulares de las zonas expuestas y no expuestas de la película de forma comparativa. Después de una semana se determinó de nuevo la dureza pendular. La reducción de la dureza pendular es una medida de la sensibilidad a la crema para manos.

Dureza pendular

- 25 El recubrimiento que se va a analizar se aplicó con un aparato fijador de película (300 mm en húmedo) a una placa de vidrio de 38 x 7 cm. Después de 3 d de secado a temperatura ambiente se hicieron oscilar en tres sitios de la placa de vidrio tres valores de medición. La medición se realizó según König (norma DIN EN ISO 1522).

Comportamiento de ensuciamiento

- 30 Sobre el recubrimiento secado se esparció, cubriéndolo, carbón activo seco. El carbón activo en exceso se retiró golpeando sobre el borde o con aire a presión. Los cuerpos de ensayo ensuciados se sumergieron a continuación en agua, se enjuagaron en cada caso con 1 l de agua corriente y, a continuación, se limpiaron con una esponja húmeda tres veces sin presión. Después del secado se evaluó visualmente la suciedad y se valoró con una nota (0 = blanco, 5 = negro).

Las investigaciones de aplicación técnica se llevaron a cabo sobre un recubrimiento a base de la formulación indicada en la tabla 1.

Tabla 1: formulación

Agua		80
Dispersador de pigmentos ® MD 20	Dispersante de la empresa BASF SE	10
Propilenglicol	Disolvente de la empresa BASF SE	10
Agitan® 255	Desespumante de la empresa Münzing Chemie GmbH	1,7
Collacral® LR 8990	Espesante de la empresa BASF SE	24
Kronos® 2190	Pigmento blanco de la empresa Kronos	190
Omyacarb® Extra GU	Carga de la empresa Omya	90
dispersar 20 min, después añadir:		
Solvenon® DPM	Disolvente de la empresa BASF SE	20

(continuación)

Texanol®	Disolvente de la empresa Eastman	10
Agitan® 255	Desespumante de la empresa Münzing Chemie GmbH	0,3
Dispersión, 45 % en peso		490
Aquaflow® NHS 300	Espesante asociativo de la empresa Ashland Inc.	10
Agua		64
Suma		1000

Los componentes se añadieron unos a otros y después de cada etapa se mezclaron homogéneamente.

5

Tabla 2: Resultados de ensayo

a)	Dureza pendular (s):			Ensuciamiento (nota)	
	1 ^{b)}	2 ^{b)}	Pérdida (%)	1 ^{b)}	2 ^{b)}
EC 1	74	6	82	1	5
E 1	105	28	73	0 - 1	3
E 2	102	41	60	0 - 1	2 - 3
E 3	99	70	30	0 - 1	1
EC 2	101	13	87	0 - 1	4
E 4	109	69	37	0 - 1	1 - 2
E 5	90	70	22	0 - 1	2 - 3
EC 3	84	8	90	1	4 - 5
a) EC = ejemplo comparativo, E = ejemplo					
b) 1 = mezcla no tratada con aceite de lino, 2 = después del tratamiento					

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse polimerizando una composición 1 de compuestos (monómeros) que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado según el procedimiento de polimerización en emulsión acuosa por radicales hasta una conversión de al menos el 90 %, con respecto a la composición monomérica 1 que se va a polimerizar (etapa de polimerización 1) y a continuación, en presencia de la mezcla producto de la etapa de polimerización 1 polimerizando una composición 2 de compuestos (monómeros) que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado según el procedimiento de polimerización acuosa por radicales (etapa de polimerización 2) con la condición de que
 - a) la composición 1 esté preparada de modo que en la única copolimerización estadística de la composición 1 se obtenga un polímero 1 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg1 > 0^{\circ}\text{C}$,
 - b) la composición 2 esté preparada de modo que en la única copolimerización estadística de la composición 2 se obtenga un polímero 2 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg1 > 80^{\circ}\text{C}$,
 - c) la diferencia entre $Tg1$ y $Tg2$ sea al menos de 50°C ,
 - d) adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se polimerice al menos un monómero de adhesión diferente de estos monómeros que contenga al menos un grupo etilénicamente insaturado y el elemento nitrógeno en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar,
 - e) de la cantidad total de los monómeros de adhesión que se van a polimerizar según d) se polimericen del 20 al 100 % en moles en la etapa de polimerización 1 y
 - f) la cantidad de la composición i, que se relaciona con el valor del límite inferior Tgi , con respecto a la cantidad total de las composiciones 1 y 2, sea del 60 al 90 % en peso,
 - g) adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se polimerice al menos un monómero diferente de estos monómeros, seleccionado del grupo de ácido itacónico, (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), acrilnitrilo en una cantidad del 0,2 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar,
 para composiciones de recubrimiento con una resistencia frente a productos químicos mejorada.
2. Uso de una dispersión polimérica acuosa según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza una composición 1 de compuestos (monómeros) que presentan al menos un grupo etilénicamente insaturado según el procedimiento de polimerización en emulsión acuosa por radicales hasta una conversión de al menos el 98 % en peso con respecto a la composición monomérica 1 que se va a polimerizar (etapa de polimerización 1).
3. Uso de una dispersión polimérica acuosa según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la composición 1 está preparada de modo que en la copolimerización estadística de la composición 1 sola se obtenga un polímero 1 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg1 > 20^{\circ}\text{C}$.
4. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición 2 está preparada de modo que en la copolimerización estadística de la composición 2 sola se obtenga un polímero 2 cuya temperatura de transición vítrea sea $Tg2 > 100^{\circ}\text{C}$.
5. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se polimeriza al menos un monómero de adhesión diferente de estos monómeros que contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado y el elemento nitrógeno en una cantidad del 1 al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar,
6. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cantidad de la composición i, que se relaciona con el valor límite inferior Tgi , con respecto a la cantidad total de las composiciones 1 y 2, es del 70 al 85 % en peso.
7. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque adicionalmente a los monómeros de las composiciones 1 y 2 se polimeriza al menos un monómero diferente de estos monómeros seleccionado del grupo de ácido itacónico, (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), acrilnitrilo en una cantidad del 0,2 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar en la etapa de polimerización 1.
8. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el valor de la diferencia entre $Tg1$ y $Tg2$ es de 40 a 80°C .
9. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa de polimerización 1 se refiere a la composición monomérica que se relaciona con el valor límite inferior Tgi .

10. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la composición monomérica 1 contiene ácido itacónico y/o metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y/o acrilnitrilo.
11. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque las composiciones monoméricas 1 y 2 se seleccionan del grupo de los monómeros acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, estireno, acrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilato de n-hidroxietilo, metacrilato de n-hidroxietilo, acrilato de n-hidroxipropilo, metacrilato de n-hidroxipropilo, ácido acrilamidopropanosulfónico así como ácido vinilsulfónico y sus sales de metales alcalinos, N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona, N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (metacrilato de 2-ureido, UMA), ácido itacónico o metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).
12. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las composiciones monoméricas 1 y 2 se seleccionan del grupo de acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilnitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-(2-acriloxietil)imidazolidin-2-ona, N-(2-metacriloxietil)imidazolidin-2-ona (metacrilato de 2-ureido, UMA), ácido itacónico o metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).
13. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la composición monomérica i con el valor de Tgi inferior, con respecto a la composición monomérica i, comprende del 10 al 50 % en peso de dichos monómeros, cuyos homopolímeros presentan valores de Tg superiores al Tgi inferior y, por otra parte, la composición monomérica i con el valor de Tgi superior, del mismo modo, comprende simultáneamente del 0 al 25 % de dichos monómeros, cuyos homopolímeros presentan valores de Tg inferiores al Tgi superior.
14. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque las dispersiones poliméricas acuosas según la invención presentan una MFT sin adición de coadyuvantes formadores de película < 30 °C.
15. Uso de una dispersión polimérica acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 13 para mejorar la resistencia a crema para manos.
16. Agente de recubrimiento con una resistencia frente a productos químicos mejorada en forma de una composición acuosa que contiene
 - al menos una dispersión polimérica según la invención según una de las reivindicaciones 1 a 14,
 - dado el caso al menos una carga (in)orgánica y/o al menos un pigmento (in)orgánico,
 - dado el caso al menos un coadyuvante habitual y
 - agua
17. Composición de recubrimiento según la reivindicación 15, caracterizada porque se trata de un agente de recubrimiento acuoso.
18. Composición de recubrimiento según la reivindicación 16, caracterizada porque el agente de recubrimiento es un barniz de brillo satinado.