

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 704**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 212/06 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2000 E 00117814 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 1077237**

54 Título: **Preparaciones de aglutinantes a base de dispersiones acuosas de polímero**

30 Prioridad:

19.08.1999 DE 19939327

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

14.08.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BAUMSTARK, ROLAND;
KIRSCH, STEFAN;
DERSCH, ROLF;
DOBBELAAR, JOHANNES y
MELAN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 629 704 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preparaciones de aglutinantes a base de dispersiones acuosas de polímero

La presente invención se refiere a preparaciones de aglutinantes con una temperatura mínima de formación de película inferior a 10 °C, a base de una dispersión acuosa de polímeros.

- 5 Por causas de la protección del medio ambiente y por razones de higiene del trabajo los agentes de recubrimiento modernos, en particular aquellos que son procesados en espacios cerrados, como por ejemplo revoques y colorantes en dispersión, contienen una preparación aglutinante a base de una dispersión acuosa de polímeros. Las partículas de polímero presentes en la dispersión de polímeros forman película al secar, hasta dar un recubrimiento polimérico, que se une a las partículas de pigmento y agentes de relleno dado el caso presente.
- 10 Sin embargo, la formación de un recubrimiento polimérico homogéneo y con ello estable se garantiza entonces sólo cuando el agente de recubrimiento es procesado a una temperatura que está por encima de la temperatura mínima de formación de película del polímero en la preparación de aglutinante.

- Una baja temperatura mínima de formación de película es garantizada básicamente por el uso de aglutinantes, cuyos polímeros exhiben una baja temperatura de transición al vidrio. Estos aglutinantes tienen como desventaja sin embargo que la película de polímero permanece blanda y es adherente. Esto tiene a su vez como consecuencia una baja estabilidad al bloqueo del recubrimiento y una fuerte tendencia al ensuciamiento. De modo alternativo, puede reducirse la temperatura mínima de formación de película de un agente aglutinante polimérico, mediante su procesamiento con agentes auxiliares de formación de película (agentes de coalescencia). Para ello son compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo disolventes o plastificantes, que en el secado del recubrimiento facilitan primero la formación de película y en el secado adicional son liberados al ambiente, mediante lo cual se aumenta la dureza superficial de la película de polímero y se reduce su adherencia. Este proceso a su vez conduce sin embargo a una carga no deseada para el ambiente. Por ello existe una elevada necesidad por agentes aglutinantes a base de dispersiones acuosas de polímero, que sin adición de agentes de coalescencia garanticen una formación homogénea de película, y que conduzcan a recubrimientos con elevada estabilidad al bloqueo y baja tendencia al ensuciamiento.
- 15
- 20
- 25

A partir del documento EP-A-609 756 y el documento EP-612 805 se conocen agentes aglutinantes a base de dispersiones acuosas de polímero, que son adecuados para la fabricación de dispersiones libres de disolvente. Los polímeros aglutinantes son polímeros de varias fases en etapas, de una fase polimérica dura y una fase polimérica blanda. Sin embargo, tales polímeros son, respecto a su fabricación, comparativamente costosos.

- 30 El documento EP-a-466 409 describe agentes de recubrimiento libres de agentes coalescentes, que como aglutinante contienen una mezcla de dos dispersiones poliméricas acuosas. Al respecto, el polímero de una dispersión de polímero exhibe una temperatura de transición al vidrio por encima de temperatura ambiente y el otro polímero exhibe una temperatura de transición al vidrio por debajo de 20 °C.

- El documento EP-810 274 describe aglutinantes para agentes de recubrimiento pobres en emisiones a base de dispersiones poliméricas acuosas de estirenoacrilato, con un promedio de temperatura de formación de película por debajo de 10 °C, que contiene copolimerizado menos de 1 % en peso de monómeros ácidos. Tales aglutinantes son adecuados en particular para recubrimientos altamente pigmentados, es decir para recubrimientos con una concentración volumétrica de pigmento PVK ≥ 60 . Se entiende aquí y en lo sucesivo por concentración volumétrica de pigmento PVK al cociente de volumen total de pigmento más sustancias de relleno dividido por el volumen total de pigmento, sustancias de relleno y polímeros aglutinantes, multiplicado por 100; véase Ullmanns Encyclopädie d. Techn. Chem., 4ª edición, volumen 15, p. 667. Mientras para elevados contenidos de pigmento, estos aglutinantes conducen a una elevada estabilidad a la fricción en húmedo del recubrimiento, para bajos contenidos de pigmento deja que desear su adherencia superficial y resistencia al bloqueo.
- 35
- 40

- Con ello, la presente invención basó su objetivo en preparar un agente aglutinante a base de una dispersión acuosa de polímeros, que garantice una formación homogénea de película también sin adición de agentes auxiliares de coalescencia y que también conduzca a recubrimientos con baja adherencia y elevada resistencia al bloqueo.
- 45

- Se halló ahora de manera sorprendente que las preparaciones de aglutinante definidas a continuación a base de dispersiones acuosas de polímero, satisfacen en particular medida estos requerimientos. Por consiguiente, la presente invención se refiere a preparaciones de agente aglutinante con una temperatura mínima de formación de película inferior a 10 °C, que contienen al menos un polímero aglutinante P en forma de una dispersión acuosa, que contiene al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico, en el que el polímero aglutinante P está constituido por:
- 50

- 20 a 50 % en peso de al menos un monómero A1, elegido de entre monómeros vinilaromáticos,
- 0 a 15 % en peso de uno o varios monómeros A2, elegidos de entre los alquilésteres C₁-C₄ del ácido metacrílico,
- 0 a 30 % en peso de uno o varios monómeros A3, elegidos de entre acrilonitrilo y metacrilonitrilo,
- 45 a 70 % en peso de al menos un monómero B, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición al vidrio por debajo de 10 °C, y que es elegido de entre los alquilésteres C₁-C₁₈ de ácido acrílico y los alquilésteres C₅-C₁₈ del ácido metacrílico,
- 2 a 4 % en peso de ácido metacrílico como monómero C
- 0 a 3 % en peso de uno o varios monómeros D, elegidos de entre las amidas, los hidroxialquilésteres C₁-C₄, y los alquil-polialquilenoóxidésteres C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados,

10 - 0 a 5 % en peso de uno o varios monómeros E diferentes de los monómeros A1, A2, A3, B, C y D, en los que las proporciones en peso de todos los monómeros están referidas a 100 % en peso, la suma de las proporciones en peso de los monómeros A1, A2 y A3 no supera 55 % en peso, preferiblemente 50 % en peso y la proporción en peso de los monómeros A2 es al menos 5 % en peso, cuando la proporciones en peso de los monómeros A3 está por debajo de 0,5 % en peso. Preferiblemente las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención contienen el polímero aglutinante P como único aglutinante.

15 Se define la temperatura mínima de formación de película MFT como la temperatura bajo la cual el polímero en el agente de recubrimiento no forma ya película cerrada de polímero. La temperatura mínima de formación de película está preferiblemente en el intervalo de 10 a 0 °C. Como temperaturas mínimas de formación de película son válidos los valores determinados siguiendo el documento DIN 53787 (véase Ullmanns Encyclopädie d. Techn. Chem., 4^a edición, volumen 19, p. 17). Los MFT tienen cercana correlación con la temperatura T_g de transición al vidrio del polímero aglutinante P. Por regla general están hasta 10 K por debajo de su temperatura de transición al vidrio. En consecuencia por regla general el polímero aglutinante P exhibe una temperatura T_g de transición al vidrio de máximo 20 °C y preferiblemente máximo 15 °C. Por regla general, el polímero aglutinante no está por debajo de una temperatura T_g de transición al vidrio de -10 °C y preferiblemente -5 °C y en particular 0 °C.

25 En este escrito, el concepto de temperatura de transición al vidrio indica la temperatura de transición al vidrio determinada según el procedimiento de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, 20 °C/min, punto medio) (véase ASTM D 3418-82).

30 Para el ajuste de la T_g deseada, en la fabricación del polímero P los expertos parten de una mezcla adecuada de monómeros. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 1956, p. 123 y Ullmann's Encyclopädie der Techn. Chem., 4^a edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), pp.17-18) es decir, en buena aproximación es válido para la temperatura de transición al vidrio de polimerizados mixtos para grandes masas molares en

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

35 en la que X¹, X², ..., Xⁿ significan la fracción molar de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ significan las temperaturas en grados Kelvin de transición al vidrio de los respectivos homopolímeros constituidos sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n. Por ejemplo, son fuentes de temperaturas tabuladas de transición al vidrio de homopolímeros Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., 5^a edición, VCH, Weinheim, vol. A 21 (1992) p.169 y J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 2^a edición, J. Wiley, Nueva York, 1975, pp. 139-192.

40 Son ejemplos de monómeros A¹ vinilaromáticos estireno, α-metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos como metilestirenos y tert.-butilestireno así como metoxiestirenos. El monómero A1 preferido es estireno. Preferiblemente el polímero aglutinante P de acuerdo con la invención contiene copolimerizado el monómero A1 en una cantidad de 20 a 40 % en peso y en particular de 20 a 35 % en peso.

45 Son ejemplos de monómeros A² metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, isobutilmetacrilato y tert.-butilmetacrilato. El monómero A² preferido es metilmetacrilato. Preferiblemente los polímeros aglutinante P contienen copolimerizado al menos 5 % en peso y en particular 5 a 15 % en peso de monómero A². De modo particularmente preferido, el polímero aglutinante P contiene copolimerizado 20 a 40 % en peso, en particular 20 a 35 % en peso de estireno y 5 a 15 % en peso, en particular 5 a 10 % en peso de metilmetacrilato.

Los monómeros B comprenden por ejemplo los ésteres de ácido acrílico con alcoholes C₂-C₁₈, preferiblemente con

alcoholes C₁-C₁₀ y en particular alcoholes C₁-C₈. Son alcoholes C₂-C₁₈ adecuados etanol, n-propanol, i-propanol, 1-butanol, 2-butanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, Laurilalcohol y estearilalcohol. Además, entre los monómeros B se cuentan también los ésteres de ácido metacrílico con alcoholes C₅-C₁₈. Son ejemplos de monómeros B preferidos etilacrilato, n-butilacrilato, i-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato.

5 Son monómeros B particularmente preferidos etilacrilato, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato. Preferiblemente el polímero aglutinante P contiene copolimerizado el monómero B en una cantidad de 50 a 65 % en peso.

Aparte de ello, el polímero aglutinante P puede contener copolimerizado en cantidades inferiores, es decir < 0,5 % en peso, referido al peso total de todos los monómeros, también otros monómeros con grupos ácidos como ácido acrílico, ácido itacónico, ácido vinilacético, ácido 2-(acrilamido)-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico o ácido vinilfosfónico, en el que los monómeros con grupos ácidos son usados frecuentemente en su forma de sal, por ejemplo como sal de amonio o alcalina.

Entre las amidas de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados C₃-C₆ mencionadas bajo los monómeros D, se cuentan por ejemplo las amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Entre los hidroxialquilésteres C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados mencionados bajo los monómeros D, se cuentan por ejemplo los 2-hidroxietilésteres, los 2- o 3-hidroxipropilésteres, los 2- o 4-hidroxibutilésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico. Entre los monómeros D se cuentan además ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con polialquilenglicoles y sus semiésteres, en particular los ésteres con polietilenglicoles y los ésteres con monoalquiléteres de polietilenglicoles. En el documento US-5,610,225 se mencionan ejemplos de tales monómeros. Son monómeros D preferidos acrilamida, metacrilamida y hidroxietilacrilato. Preferiblemente los monómeros D son usados en una cantidad de al menos 0,5 % en peso, en particular en una cantidad de 0,5 a 2 % en peso y de modo muy particular preferiblemente en una cantidad de 1 a 1,5 % en peso, referida al peso total de los monómeros A a E que forman el polímero.

Además, el polímero aglutinante P puede contener copolimerizados también monómeros diferentes de los monómeros A a D. Entre los monómeros E se cuentan por un lado los monómeros con un grupo ácido mencionados anteriormente, diferentes de ácido metacrílico. Preferiblemente, la fracción en peso de todos los monómeros con grupo ácido incluyendo ácido metacrílico no supera 4 % en peso. En particular el polímero P de acuerdo con la invención no contiene monómeros con un grupo ácido diferentes de ácido metacrílico.

Entre los monómeros E se cuentan además monómeros con dos o más dobles enlaces no conjugados como etilenglicoldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, alilacrilato y -metacrilato así como trimetilopropanotriacrilato y trimetacrilato. Los monómeros con varias insaturaciones olefinicas, en tanto se desee, son usados en cantidades < 1 % en peso, referidas al peso total de todos los monómeros que forman el polímero P.

Además, entre los monómeros E se cuentan también aquellos monómeros que aparte de un doble enlace etilénicamente insaturado exhiben un grupo funcional reactivo, por ejemplo un grupo aldehído, un grupo ceto o un grupo oxirano. Tales grupos funcionales en el polímero P conducen en la formación de película a un entrecruzamiento o pueden ser entrecruzados con ayuda de un agente de entrecruzamiento en la formación de película. Son ejemplos de tales monómeros E acroleína, metacroleína, diacetonaacrilamida y -metacrilamida, vinilésteres de ácido acetoacético o los ésteres de ácido acetoacético con hidroxialquilacrilatos y -metacrilatos, por ejemplo 2-acetoacetoxietilacrilato y -metacrilato, además glicidilésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como glicidilacrilato y glicidilmetacrilato. Como agentes de entrecruzamiento adicionales entran en consideración compuestos volátiles de poliamina, que exhiben dos o más grupos amino reactivos. Son ejemplos de ello dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico y dihidrazida de ácido adípico.

Entre los monómeros E se cuentan además aquellos monómeros que exhiben grupos urea, por ejemplo N-vinil- y N-alilurea y derivados de imidazolidin-2-ona, por ejemplo 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, N-[2-(met)acriloxiacetamidoetil]imidazolidin-2-ona, etc. Estos monómeros son usados preferiblemente en cantidades de hasta 10 % en peso, en particular 0,5 a 5 % en peso, referidas al peso total del polímero P. Tales monómeros mejoran la adherencia en húmedo de los recubrimientos obtenibles a partir de las preparaciones de acuerdo con la invención, es decir la adherencia del recubrimiento en estado húmedo o hinchado. Los monómeros con grupos urea son usados, en tanto se desee, en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,2 a 3 % en peso y en particular 0,5 a 2 % en peso.

Entre los monómeros E se cuentan además monómeros que contienen grupos siloxano, por ejemplo viniltrialcoxisilanos, como viniltrimetoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxialquiltrialcoxisilanos, por ejemplo (met)acriloxietiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano. Estos monómeros pueden ser usados en cantidades de hasta 1 % en peso, preferiblemente 0,05 a 0,5 % en peso, referidas a la cantidad total de monómeros.

De modo muy particular se prefiere el polímero P constituido por

- 50 a 65 % en peso, en particular 54 a 60 % en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato,

- 20 a 40 % en peso, en particular 25 a 30 % en peso de estireno,

- 5 a 10 % en peso de metilmetacrilato,

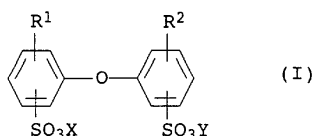
5 - 2 a 4 % en peso, en particular 2,2 a 3 % en peso y en especial 2,4 a 2,8 % en peso de ácido metacrílico,

- 1 a 2 % en peso, en particular 1 a 1,5 % en peso de acrilamida y/ o hidroxietilacrilato

- 0 a 2 % en peso (en tanto se desee, por ejemplo 0,1 a 2 % en peso) N-(2-metacriloxietil)imidazolin-2-ona.

10 Por regla general, los agentes aglutinantes a base de dispersiones acuosas de polímero exhiben, condicionado a la fabricación, emulsionantes que sirven para estabilizar las partículas de polimerizado en la dispersión acuosa de polímero. Las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención contienen al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico. Son emulsionantes adecuados los compuestos usados comúnmente para tales propósitos. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pp. 192-208 se encuentra un resumen de emulsionantes adecuados.

15 Entre los emulsionantes aniónicos preferidos se cuentan sales alcalinas y de amonio, en particular las sales de sodio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈-C₂₀), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes etoxilados (grado de EO: 2 a 50, radical alquilo: C₁₀-C₂₀), y de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₀-C₂₀). Además mono- y di-C₄-C₂₄-alquil-difenileterdisulfonatos de la fórmula general I,



20 en la que R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₄-C₂₄, preferiblemente alquilo C₈-C₁₆ y no son simultáneamente hidrógeno, y X y Y pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. Frecuentemente se usan mezclas técnicas, que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso de producto con un grupo alquilo, por ejemplo Dowfax® 2A1 (R¹ = alquilo C₁₂; DOW CHEMICAL). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo a partir del documento US-a-4,269,749, y están disponibles en el mercado.

25 Son emulsionantes aniónicos preferidos los alquil C₁₀-C₁₈ sulfatos y los sulfatos de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados con un grado de etoxilación ≤ 5 así como los mono- y dialquil-C₈-C₁₆-difenileter-disulfonatos. Al respecto, ha probado ser conveniente cuando las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención contienen como emulsionante aniónico al menos un alquil C₁₀-C₁₈-sulfato y al menos un mono- o dialquil-C₈-C₁₆-difenileterdisulfonato. Entonces la relación en peso de ambos emulsionantes está preferiblemente en el intervalo de
30 1:10 a 10:1 y en particular en el intervalo de 2:1 a 1:2. Por regla general, el aglutinante contiene 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso y en particular aproximadamente 1 a 2 % en peso de emulsionantes aniónicos, referidos al peso total del polímero P.

Los emulsionantes aniónicos preferidos son emulsionantes alifáticos no iónicos, por ejemplo etoxilatos de
35 alcoholes de cadena larga (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₈-C₃₆) y copolímeros de bloque de óxido de polietileno/poli-propileno. Se prefieren etoxilatos de alcoholes de cadena larga (radical alquilo: C₁₀-C₂₂, promedio de grado de etoxilación: 3 a 50) y entre ellos se prefieren particularmente aquellos a base de alcoholes o oxoalcoholes nativos con un radical alquilo C₁₂-C₁₈ lineal o ramificado y un grado de etoxilación de 8 a 50. Son emulsionantes no iónicos particularmente preferidos los etoxilatos de oxoalcoholes con un radical alquilo C₁₀-C₁₆ ramificado y un promedio de grado de etoxilación en el intervalo de 8 a 20 así como etoxilatos de alcoholes grasos
40 con un radical alquilo C₁₄-C₁₈ lineal y un promedio de grado de etoxilación en el intervalo de 10 a 30. Los emulsionantes no iónicos son usados comúnmente en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, en particular 0,3 a 3 % en peso y en especial en el intervalo de 0,5 a 2 % en peso, referida al peso total del polímero P. Preferiblemente la cantidad total de emulsionante aniónico y no iónico no supera 5 % en peso, referido al peso total del polímero P y en particular está en el intervalo de 0,5 a 4 % en peso.

45 Preferiblemente la preparación de aglutinante de acuerdo con la invención contiene como emulsionantes aniónicos tanto alquilfenolsulfonatos como también sulfatos de alquilfenoles con grupo alcoxilo. Preferiblemente la preparación de aglutinante de acuerdo con la invención no contiene alquilfenoles con grupo alcoxilo.

De acuerdo con la invención ha probado ser ventajoso cuando las partículas de polimerizado de polímero aglutinante P en la dispersión acuosa exhiben un promedio ponderado de diámetro de partícula de polimerizado inferior a 500 nm, preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 nm y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 80 a 200 nm (determinado por medio de ultracentrifuga o espectroscopía de correlación de fotones; para la determinación del tamaño de partículas por medio de ultracentrifuga véase por ejemplo W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, vol. 185, 1025-1039; W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 162, 1988, 35-42).

La fabricación de dispersiones acuosas de polímero aglutinante P ocurre mediante polimerización de los mencionados monómeros en emulsión acuosa por radicales, en presencia de al menos un iniciador de polimerización por radicales y dado el caso una sustancia con actividad superficial.

Como iniciadores por polimerización por radicales entran en consideración todos los que están en capacidad de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. Al respecto, pueden ser tanto peróxidos como por ejemplo peroxodisulfatos de metales alcalinos, como también compuestos azo. Como iniciadores de polimerización son usados frecuentemente los denominados iniciadores redox, que están compuestos por al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo tert.-butilhidroperóxido con compuestos de azufre, por ejemplo la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio, disulfito de sodio, tiosulfato de sodio o productos de adición de acetabisulfito o peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico. También se usan sistemas combinados, que contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico disuelto en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede ocurrir en varios estados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peróxido de hidrógeno, en el que en lugar de ácido ascórbico también se usa frecuentemente la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, producto de adición de acetabisulfito, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o bisulfito de sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno se usan peróxidos orgánicos como tert.-butilhidroperóxido o peroxodisulfatos alcalinos y/o peroxodisulfato de amonio. Así mismo, son iniciadores preferidos peroxodisulfatos, como peroxodisulfato de sodio. Preferiblemente la cantidad de los sistemas iniciadores por radicales usados, referida a la cantidad total de monómeros que van a ser polimerizados, es de 0,1 a 2 % en peso.

Para la ejecución de la polimerización en emulsión son sustancias adecuadas con actividad superficial los coloides protectores y emulsionantes usados comúnmente para este propósito. Las sustancias con actividad superficial son usadas comúnmente en cantidades de hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso y en particular 1,0 a 4 % en peso, referidas al monómero que va a ser polimerizado.

Son coloides protectores por ejemplo copolimerizados que contienen polivinilalcoholes, derivados de almidón y de celulosa o vinilpirrolidona. En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart 1961, pp. 411-420 se encuentra una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados.

Son emulsionantes adecuados para la polimerización en emulsión por radicales, los emulsionantes mencionados anteriormente. Preferiblemente en la fabricación de los polímeros aglutinante Ps de acuerdo con la invención no se usa ningún coloide protector.

El peso molecular de los polímeros P puede ser ajustado mediante adición de pequeñas cantidades, por regla general de hasta 2 % en peso, referidas a los monómeros que van a ser polimerizados, de una o varias sustancias que regulan el peso molecular, por ejemplo compuestos orgánicos tio, silanos, alilalcoholes o aldehídos.

La polimerización en emulsión puede ocurrir tanto continuamente como también en modo de operación por lote, preferiblemente según un procedimiento semicontinuo. En el procedimiento semicontinuo, incluyendo modo de operación en etapas o en gradiente, se suministra a la carga de polimerización continuamente la mayoría de la cantidad, es decir al menos 70 %, preferiblemente al menos 90 % de los monómeros que van a ser polimerizados. Este modo de operar es denominado también como procedimiento de alimentación de monómero. Se entienden por adición de monómero mezclas líquidas de monómero, soluciones de monómero o en particular emulsiones acuosas de monómero.

Aparte de la forma de fabricación libre de semilla, para el ajuste de un tamaño definido de partícula de polímero, la polimerización en emulsión puede ocurrir según el procedimiento de látex de semilla o en presencia de semillas de látex fabricadas *in situ*. Los procedimientos para ello son conocidos y pueden ser tomados del estado de la técnica (véanse los documentos EP-b 40419, EP-a-614 922, EP-a-567 812 y la literatura allí citada así como "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 1966, p. 847).

Preferiblemente la polimerización es ejecutada en presencia de 0,01 a 3 % en peso y en particular 0,02 a 1,5 % en peso de un látex de semilla (contenido de sólidos del látex de semilla, referido a la cantidad total de monómero), preferiblemente con látex de semilla colocado previamente (semilla modelo). El látex de semilla puede ser

generado también *in situ* a partir de los monómeros que van a ser polimerizados, en lo cual se coloca primero una pequeña cantidad de los monómeros que van a ser polimerizados como emulsión acuosa junto con una parte de la sustancia con actividad superficial, se calienta esta emulsión a la temperatura de polimerización y después se añade una parte del iniciador en una porción.

- 5 La presión de polimerización y la temperatura de polimerización son de importancia secundaria. En general se trabaja a temperaturas entre temperatura ambiente y 120 °C, preferiblemente a temperaturas de 40 a 100 °C y de modo particular preferiblemente entre 50 y 95 °C.

A continuación de la verdadera reacción de polimerización es necesario dado el caso, modelar las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención, ampliamente libres de portadores de olor, como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Puede alcanzarse esto de manera de por sí conocida por vía física mediante eliminación por destilación (en particular mediante destilación con vapor de agua) o mediante retiro con un gas inerte. La disminución de los monómeros residuales puede ocurrir además por vía química mediante polimerización posterior por radicales, en particular bajo el efecto de sistemas iniciadores redox, como se listan por ejemplo en los documentos DE-a-44 35 422, DE-a 44 35 423 o DE-a 44 19 518. Preferiblemente la polimerización posterior es ejecutada con un sistema iniciador redox de al menos un peróxido orgánico y un sulfito orgánico. Como peróxidos para la polimerización posterior iniciada por redox entran en consideración en particular, aparte de peróxido de hidrógeno, también tert.-butilhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno y peroxodisulfatos alcalinos, como peroxodisulfato de sodio y de amonio. Son agentes reductores adecuados por ejemplo disulfido de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ditionito de sodio, hidroximetanosulfinato de sodio, ácido formamidinsulfónico, ácido ascórbico, producto de adición de acetona bisulfito, compuestos de azúcar con efecto reductor o mercaptanos solubles en agua, por ejemplo 2-mercaptoetanol. Dado el caso, para la polimerización posterior iniciada por redox se añade al sistema redox una sal soluble de un metal de valencia cambiante, por ejemplo sales de hierro, cobre o vanadio y dado el caso formadores de complejo como EDTA. La polimerización posterior iniciada por redox ocurre preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 10 a 100 °C, en particular a 20 a 90 °C. Por regla general la polimerización posterior ocurre en un intervalo de tiempo de 10 min a 4 h. La adición del iniciador a la polimerización posterior puede ocurrir en una o varias porciones, disuelto o no disuelto, o de manera continua. En la polimerización posterior iniciada por redox, la adición del asociado redox ocurre preferiblemente de manera separada uno de otro.

Preferiblemente se ajustan las dispersiones de polímero P antes de su uso en las preparaciones de acuerdo con la invención, preferiblemente mediante adición de una base no volátil, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino o metal alcalinotérreo o aminas no volátiles, a un valor de pH en el intervalo de pH 6 a pH 10. Las aminas no volátiles son por ejemplo diaminas o poliaminas etoxiladas, por ejemplo los productos comprados bajo la denominación comercial Jeffamine® (Texaco Chemical Co.).

Las dispersiones acuosas de polímero de polímeros aglutinante Ps obtenidas por la vía de la polimerización acuosa en emulsión por radicales exhiben por regla general contenido de sólidos en el intervalo de 40 a 70 % en peso. Ellas pueden ser usadas directamente como preparación de aglutinante, sin más procesamiento. Sin embargo, ellas pueden ser confeccionadas también con las adiciones comunes para las respectivas aplicaciones, hasta dar una preparación de aglutinante. Además pueden contener uno o varios biocidas, por ejemplo 3-isotiazolonas, para impedir el ataque de gérmenes. Por regla general, las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención contienen después de su desodorización menos de 1.000 ppm, preferiblemente menos de 500 ppm compuestos orgánicos volátiles, como disolventes o monómeros no polimerizados.

Las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención forman también sin adición de sustancias orgánicas volátiles, como plastificantes o disolventes, películas estables de polímero con una baja adherencia y una buena resistencia al bloqueo, que por el efecto de la humedad hinchan sólo poco.

Por las razones anteriores, los aglutinantes de acuerdo con la invención a base de dispersiones acuosas de polímeros son adecuados en medida particular para la fabricación de agentes de recubrimiento libres de disolvente. Por regla general, los agentes de recubrimiento libres de disolvente contienen menos de 1.000 ppm de compuestos orgánicos volátiles. Se entiende por compuestos orgánicos volátiles aquellos compuestos que exhiben un punto de ebullición inferior a 260 °C a presión normal. Son ejemplos de agentes de recubrimiento los revoques de dispersión plástica, masas para sello o masas para selladura para componentes porosos y en particular agentes de recubrimiento que contienen pigmentos, como colorantes en dispersión. Las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la fabricación de colorantes en dispersión. En consecuencia, la presente invención se refiere también a colorantes en dispersión, que contienen al menos un aglutinante a base de una dispersión acuosa de polímeros de los polímeros P, y en particular aquellos colorantes en dispersión que contienen menos de 1.000 ppm y en particular menos de 500 ppm de disolventes orgánicos volátiles.

Por regla general, los colorantes en dispersión de acuerdo con la invención contienen 30 a 75 % en peso y preferiblemente 40 a 65 % en peso de componentes no volátiles. Bajo estos se entienden todos los componentes de la preparación, que no son agua, pero son al menos la cantidad total de polímero aglutinante P, material de relleno, pigmento, y sustancias auxiliares poliméricas. Entre ellos se cuentan por ejemplo

- 5 i) 3 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de componentes sólidos de aglutinante (polímero P)
- ii) 5 a 85 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso, de al menos un pigmento inorgánico así como
- iii) 0 a 85 % en peso, preferiblemente 5 a 60 % en peso, de materiales inorgánicos de relleno y
- iv) 0,1 a 40 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, de agentes auxiliares comunes,

10 en los que la concentración volumétrica del pigmento PVK del agente de recubrimiento es de acuerdo con la invención al menos 10, preferiblemente al menos 15, y en particular al menos 20 y por regla general no supera 80.

Debido a la baja adherencia de los recubrimientos a base de las preparaciones de aglutinante de acuerdo con la invención, los recubrimientos de acuerdo con la invención son adecuados de manera particular para agentes de recubrimiento con baja pigmentación y media pigmentación como colorantes de brillo de seda, colorantes de látex y colorantes para salas húmedas, que exhiben por regla general un PVK en el intervalo de 25 a 50. Para estos últimos es ventajosa en particular la baja capacidad para hincharse del agente aglutinante que forma película, por acción de la humedad.

15 Son pigmentos ii) típicos para las preparaciones de acuerdo con la invención, en particular para colorantes en dispersión, dióxido de titanio, preferiblemente en la forma del rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, Lithopone (sulfuro de zinc + sulfato de bario). Sin embargo, las preparaciones pueden contener también pigmentos coloreados, por ejemplo óxido de hierro, hollín, grafito, pigmentos luminiscentes, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul París o verde imperial.

20 Los materiales de relleno iii) adecuados comprenden aluminosilicatos, como feldespato, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. Los materiales de relleno pueden ser usados como componentes individuales. En la práctica se han establecido en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

25 Para aumentar el poder de recubrimiento y para ahorrar pigmentos blancos, en los colorantes en dispersión preferidos se usan frecuentemente materiales de relleno finamente divididos, por ejemplo carbonato de calcio finamente dividido o mezclas de diferentes carbonatos de calcio con diferentes tamaños de partícula. Para el ajuste del poder de recubrimiento, el tono de color y la profundidad del color se usan preferiblemente mezclas de pigmentos coloreados y materiales de relleno.

30 Entre los agentes auxiliares iv) comunes se cuentan agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos poliácridílicos y de ácidos polimaleicos, polifosfonatos, como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico de sodio así como sales de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio. Los agentes dispersantes son usados por regla general en una cantidad de 0,1 a 1,0 % en peso referida al peso total del colorante en dispersión. Además, los agentes auxiliares iv) comprenden por regla general también antiespumantes, agentes conservantes o agentes que imparten carácter hidrófobo, biocidas, fibras u otros componentes.

35 Además, los agentes auxiliares iv) comprenden dado el caso también espesantes, por ejemplo derivados de celulosa como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa y carboximetilcelulosa, además caseína, goma arábiga, goma tragacanto, almidones, alginato de sodio, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, poliacrilatos de sodio, copolimerizados solubles en agua a base de ácido acrílico y ácido metacrílico, como copolimerizados de ácido acrílico/acrilamida y copolimerizados de ácido metacrílico/acrilato y los denominados espesantes por asociación, por ejemplo polimerizados de estireno-anhídrido maleico o preferiblemente polieteruretanos modificados con carácter hidrófobo, como describen por ejemplo N. Chen et al. en J. Coatings Techn., vol. 69, No. 867, 1997, p. 73 y R.D. Hester et al. J. Coatings Technology, vol. 69, No. 864, 1997, p. 109 y sobre cuya divulgación se hace aquí referencia en toda su extensión. También pueden usarse agentes espesantes inorgánicos, por ejemplo bentonita o hectorita. Los agentes espesantes son usados en general en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 40 0,1 a 5 % en peso, referidas al peso total de la preparación acuosa.

Los ejemplos listados a continuación deberían aclarar la invención, sin embargo sin limitarla.

I. Fabricación y caracterización de las dispersiones de polimerizado (polímeros P)

Se determinó el promedio de tamaño de partícula (valor medio z) de las partículas de polimerizado mediante dispersión dinámica de luz (espectroscopía de correlación de fotones) en una dispersión al 0,01 % en peso en agua a 23 °C por medio de un Autosizer Ilc de la compañía Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de diámetro de la valoración acumulativa (promedio z acumulativo) de la función de autocorrelación medida.

- 5 La temperatura mínima de formación de película (MFT) de las dispersiones de polimerizado ocurrió siguiendo el DIN 53787 (véase también Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, VCH Weinheim 1980, p. 17). Como aparato de medición sirvió un denominado banco de formación de película (placa metálica, sobre la cual se aplica un gradiente de temperatura). Sobre el banco de formación de película se aplica ahora la dispersión de polimerizado acuoso con un espesor de película húmeda de 0,5 mm. En las zonas del
10 banco de formación de película, cuya temperatura está por encima de la MFT, se forma al secar una película clara, mientras en las zonas más frías ocurren grietas en la película y a temperaturas aún más bajas se forma un polvo blanco.

Procedimiento general de fabricación:

- 15 En un recipiente de polimerización se colocaron previamente 340 g de agua desionizada y 21 g de una dispersión semilla acuosa de poliestireno al 34 % en peso, (d_{50} aproximadamente 35 nm) y se calentó a 90 °C. Manteniendo la temperatura se agregaron 5,4 g de Adición II. Después de 5 min se agregó la Adición I, manteniendo la temperatura, en un periodo de 150 min y se añadió la cantidad remanente de Adición II en el recipiente de polimerización. Después de terminar las adiciones se mantuvo la temperatura por otros 30 min y se enfrió después
20 a 80 °C. A esta temperatura se añadieron en un intervalo de 30 min 7,5 g de una solución acuosa de ter.-butilhidroperóxido al 10 % en peso en el recipiente de polimerización. Simultáneamente se añadió una solución de 0,79 g de disulfito de sodio y 0,48 g de acetona en 16 ml de agua desionizada. Después se añadieron dentro de un periodo de 5 min a 80 °C 30 g de una soda cáustica al 10 % en peso. Después se trató la dispersión obtenida con vapor de agua en el sentido de una desodorización en circulación. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro metálico de ancho de malla de 250 μ m. Las dispersiones obtenidas tenían un contenido de
25 sólidos de 49-50 % en peso y exhibían un valor de pH de 8. La temperatura mínima de formación de película de todas las dispersiones estuvo en ≤ 2 °C.

Adición 1: emulsión acuosa de monómero de

243 g de agua desionizada¹⁾

750 g de monómero (composición véase tabla 1)

- 30 4 g de emulsionante (como solución acuosa; véase aclaración en la tabla 1)

Adición II:

3,75 g de peroxodisulfato de sodio

49,82 g de agua desionizada

1) en el ensayo 7 se usaron 216 g y en el ensayo 8 se usaron 250 g de agua.

35

Tabla 1

Ej.	BA	S	MMA	EHA	MAS	AM	AS	UMA	HEA [9]	AAMA	Emulsionante	
1	450,0	198,8	75,0	0	18,8	15,0	0	0	0	0	A + B ¹⁾	C ³⁾
V2	450,0	198,8	75,0	0	0	15,0	18,8	0	0	0	A + B	C
3	450,0	273,8	0	0	18,8	15,0	0	0	0	0	A + B	C
V4	450,0	0	273,8	0	18,8	15,0	0	0	0	0	A + B	C
5	0	279,8	75,0	369,0	18,8	15,0	0	0	0	0	A + B	C
6	450,0	198,8	60,0	0	18,8	15,0	0	15,0	0	0	A + B	C
7	450,0	198,8	75	0	18,8	15,0	0	0	0	0	B ²⁾	C
8	450,0	198,8	75	0	18,8	15,0	0	0	0	0	A + B	D ⁴⁾

ES 2 629 704 T3

9	450,0	198,8	75	0	18,8	0	0	0	7,5	0	A + B	C
V10	450,0	198,8	93,8	0	0	15	0	0	0	0	A + B	C
11	450,0	198,8	60	0	18,8	15	0	0	0	15,0	A + B	C

BA = Butilacrilato
 S = Estireno
 MMA = Metilmetacrilato
 EHA = 2-etilhexilacrilato
 MAS = Acido metacrílico
 AM = Acrilamida (solución al 50 % en peso)
 AS = Acido acrílico
 UMA = N-(2-Metacrililoiloxietil)-imidazolin-2-ona
 HEA = Hidroxietilacrilato
 AAMA = 2-acetoacetoxietilmetacrilato

Emulsionantes

- 1) A + B: 13,3 g de una solución acuosa al 45 % en peso de bis-p-dodecildifenileterdisulfonato de sodio y 40,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio; Dowfax® 2A1.
- 2) B: 80 g de una solución acuosa al 15 % en peso de dodecilsulfato de sodio.
- 5 3) C: 56,3 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso C₁₆-C₁₈ etoxilado (promedio de grado de etoxilación de 18).
- 4) D: 56,3 g de una solución acuosa al 20 % en peso de isotridecanol etoxilado (promedio de grado de etoxilación de 8).

Tabla 2

Ejemplo	TG (nm) ¹⁾	Tg(°C) ²⁾
1	148	3,9
V2	150	3,7
3	144	3,9
V4	140	7,7
5	153	6,8
6	151	7
7	142	7,2
8	147	4,9
9	147	6,8
V10	149	2,8
11	144	0,6

¹⁾ Tamaño de partícula en [nm]

²⁾ Temperatura de transición al vidrio (punto medio, determinada por medio de DSC según ASTM-D 3418-82) en °C

2. Colorante en dispersión de acuerdo con la invención

La fabricación de los colorantes en dispersión de acuerdo con la invención ocurrió mediante mezcla de los componentes indicados en la tabla 3 para la receta, en el orden allí indicado (desde arriba hacia abajo) por medio de un aparato de disolución. El contenido cambiante de sólidos de las dispersiones usadas fue balanceado con agua.

5

Tabla 3

Receta de color (datos en g)	
Agua	140
Distribuidor de pigmento ¹⁾	8
Agente conservante ²⁾	2
Antiespumante ³⁾	3
Hidroxietilcelulosa (solución acuosa al 4%) ⁴⁾	25
Espesante de poliuretano (solución acuosa al 5%) ⁵⁾	80
TiO ₂ (Rutilo, 0,3 µm) ⁶⁾	190
Creta (0,9 µm) ⁷⁾	90
Talco / Dolomita < 10 µm ⁸⁾	20
Antiespumante ³⁾	1
Dispersión (al 50 % en peso)	420
¹⁾ Distribuidor de pigmento MD 20 dispersante a base de una sal de sodio de copolímero de ácido maleico/diisobuteno, al 25 % en agua, BASF AG, Ludwigshafen ²⁾ Parmetol A 26 agente conservante, Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt ³⁾ Bic 022 o 024 antiespumante, Bic-Chemie GmbH, Wesel ⁴⁾ Natrosol 250 HHR Hidroxietilcelulosa, altamente viscosa, Hercules GmbH, Düsseldorf ⁵⁾ Tafigel PUR 50 espesante de poliuretano, Münzing GmbH, Heilbronn ⁶⁾ Tioxide R-hD 2 dióxido de titanio, Tioxide Europe GmbH, Ratingen ⁷⁾ Omyacarb Extra GU carbonato de calcio (Marmor), promedio de diámetro de partícula 0,9 µ Omya GmbH, Köln ⁸⁾ Naintsch SE micro talco/dolomita, Luzenac Deutschland GmbH, Düsseldorf	

Evaluación de la resistencia al bloqueo de la película de cobertura obtenida por medio de colorante en dispersión de acuerdo con la invención

10

Las dispersiones o materiales de cobertura fueron levantadas con una rasqueta de cajón con una altura de brecha de 200 µm sobre láminas de Leneta. Se secaron las películas por 4 días en clima normal. A continuación se cortaron cuadrados con 5 cm de lado, de las láminas recubiertas. Se colocaron entonces en una cámara climatizada parejas de 2 cuadrados orientando mutuamente revestimiento contra revestimiento y se cargó con un peso de 2 kg (temperatura y duración según se indica en la tabla 4). Una vez transcurrido el tiempo de carga se dejaron enfriar a temperatura ambiente los cuerpos de prueba y se evaluó la fuerza que tuvo que aplicarse para

separar las dos láminas (0 = las láminas se separan, 5 = las láminas no se dejan separar).

Prueba de la adherencia (*Tack*) de las películas de dispersión

5 Se determinó la adhesividad por contacto (adherencia) de las películas de dispersión de acuerdo con el procedimiento de Zosel (véase a. Zosel, Lack- und Polymerfilme, Vincentz-verlag, 1996, pp.135 y siguientes; construcción del aparato p.136), con un sello de acero. La medición ocurrió a 23 °C y 50 % de humedad relativa del aire. El sello de acero (diámetro de 2 mm) fue presionado por 10 seg con una fuerza de 1 N sobre recubrimiento.

Evaluación de la absorción de agua de las películas de dispersión

10 La absorción de agua es la cantidad de agua que una película de polímero ha tomado después de 24 h de almacenamiento en agua. Los datos de la absorción de agua en % en peso se refieren a la masa de la película al comienzo de la medición.

Forma de operar para la determinación de la absorción de agua:

15 A partir de las dispersiones acuosas de polimerizado diluidas con agua totalmente desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 25 % en peso, se fabricaron películas de polímero con un espesor de aproximadamente 500 µm, en lo cual se formó una película en un sartén de silicona con una cantidad definida de la dispersión de polimerizado acuosa diluida, durante un periodo de tiempo de 7 d a 23 °C y 50% de humedad relativa del aire. A continuación se retiró la película de polímero del sartén de silicona y se estamparon piezas planas de película (4 x 5 cm). Estas fueron almacenadas en 100 ml de agua totalmente desmineralizada durante 24 h a 23 °C. Se determinó gravimétricamente la absorción de agua de la pieza de película después del retiro de los cuerpos de prueba y liberación de agua adherida a la superficie, por medio de secado con papel de filtro no fibroso. Los datos
20 de absorción de agua en % en peso en la tabla 4 se refieren a la masa de la película al comienzo de la medición.

Tabla 4

Ejemplo	Resistencia al bloqueo película 1 h a 40 °C	Resistencia al bloqueo color 24 h a 60 °C	Adherencia de la película a 23 °C [J/m ²]	Absorción de agua de la película después de 24 h [% en peso]
1	2	0-1	4,6	12,1
V2	3	3	14,3	32,9
3	2-3	0-1	10,8	10,1
V4	2	2	13,8	25,1
5	1-2	0	4,2	6,6
6	1-2	3	12,1	18,1
7	1-2	0-1	10,6	14,1
8	1-2	0-1	7,7	15,8
9	2	1-2	11,7	13,5
V10	1-2	4	17,1	13,8
11	1-2	0	10,5	12,2

REIVINDICACIONES

1. Preparación de agente aglutinante con una temperatura mínima de formación de película inferior a 10 °C, que contiene al menos un polímero aglutinante P en forma de una dispersión acuosa, que contiene al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionantes no iónico, estando el polímero aglutinante P formado por:
- 5 - del 20 al 50 % en peso al menos de un monómero A1, elegido de entre monómeros vinilaromáticos,
- del 0 al 15 % en peso de uno o varios monómeros A2, elegidos de entre los alquilésteres C₁-C₄ del ácido metacrílico,
- del 0 al 30 % en peso de uno o varios monómeros A3, elegidos de entre acrilonitrilo y metacrilonitrilo,
- 10 - del 45 al 70 % en peso de al menos un monómero B, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura de transición al vidrio inferior a 10 °C, y que es elegido de entre los alquilésteres C₁-C₁₈ de ácido acrílico y los alquilésteres C₅-C₁₈ de ácido metacrílico,
- del 2 al 4 % en peso de ácido metacrílico como monómero C
- del 0 al 3 % en peso de uno o varios monómeros D, elegidos de entre las amidas, los hidroxialquilésteres C₁-C₄ y los alquil-polialquilenóxido-ésteres C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados,
- 15 - del 0 al 5 % en peso de uno o varios monómeros E diferentes de los monómeros A1, A2, A3, B, C y D,
- estando las proporciones en peso de todos los monómeros referidas al 100 % en peso, la suma de las proporciones en peso de los monómeros A1, A2 y A3 no supera el 55 % en peso y la proporción en peso del monómero A2 es al menos el 5 % en peso, cuando la proporción en peso del monómero A3 no supera el 0,5 % en peso.
- 20 2. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero P contiene copolimerizado.
- del 20 al 40 % en peso de estireno como monómero A1 y
- del 5 al 15 % en peso de metilmetacrilato como monómero A2.
- 25 3. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que los monómeros B son elegidos de entre etilacrilato, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato.
4. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante aniónico es elegido de entre alquilsulfatos C₁₀-C₁₈, los sulfatos de alcoholes C₁₀-C₂₀ etoxilados con un grado de alcoxilación ≤ 5 y los mono- y dialquil-C₈-C₁₆-difenileterdisulfonatos.
- 30 5. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el emulsionante no iónico es elegido de entre alcoholes C₁₀-C₂₂ etoxilados con un grado de etoxilación medio en el intervalo de 8 a 50.
6. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, que contiene como emulsionante aniónico al menos un alquilsulfato C₁₀-C₁₈ y al menos un mono- o dialquil-C₁₀-C₂₀-difenileterdisulfonato.
- 35 7. Preparación de agente aglutinante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero P está formado por
- el 50 al 65 % en peso de butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato,
- del 20 al 40 % en peso de estireno,
- del 5 al 10 % en peso de metilmetacrilato,
- 40 - del 2 al 4 % en peso de ácido metacrílico,
- del 1 al 2 % en peso de acrilamida y/o hidroxietilacrilato y
- del 0 al 2 % en peso N-(2-metacriloxietil)imidazolin-2-ona.

8. Colorante en dispersión que contiene al menos una preparación de agente aglutinante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Colorante en dispersión de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene menos de 1.000 ppm de compuestos orgánicos volátiles.
- 5 10. Colorante en dispersión de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, con una concentración volumétrica de pigmento PVK en el intervalo de 25 a 50.