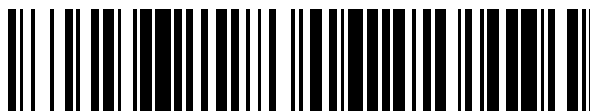


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 175**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2015 PCT/EP2015/071400**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2015 E 15775396 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3194454**

54 Título: **Polimerizado de partícula fina en emulsión acuosa y su uso para recubrimientos hidrófobos**

30 Prioridad:

19.09.2014 EP 14185506

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

07.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF y
LOHMEIJER, BASTIAAN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 772 175 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

Polimerizado de partícula fina en emulsión acuosa y su uso para recubrimientos hidrófobos

5 La presente invención se refiere a una dispersión de polimerizado, obtenible mediante por lo menos una polimerización en emulsión en dos etapas, en la que se prepara 1) un polimerizado A mediante una polimerización por radicales a partir de una 1ª composición, que comprende A) por lo menos un monómero, B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, 2) al polimerizado A preparado bajo 1) se añade una base, en la que el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa y los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa, está en el intervalo de 70 °C a 125 °C, 3) se prepara un polimerizado B mediante polimerización por radicales de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), que comprende A) por lo menos un monómero, B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en la que los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa, está en el intervalo de 0 °C a -80 °C, en la que en la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, así como el uso de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención para masas de recubrimiento o material de pintura.

20 Las dispersiones de polimerizado son conocidas en general. Al respecto se trata de sistemas fluidos, que como fase dispersa en el medio acuoso de dispersión contienen nudos de polimerizado consistentes en varias cadenas de polimerizado entrelazadas una en otra, la denominada matriz de polímero o partícula de polimerizado, que se encuentra en distribución dispersa. El promedio de diámetro de la partícula de polimerizado está frecuentemente en el intervalo de 10 a 1.000 nm, en particular en el intervalo de 30 a 300 nm. Las dispersiones acuosas de polimerizado son usadas en una multiplicidad de aplicaciones técnicas, como aglutinantes.

Si son usadas como aglutinante para recubrimientos de capas base, uno de los requerimientos importantes para tales recubrimientos es que posean una elevada dureza y con ello exhiban una buena resistencia a los arañazos y al bloqueo. Por motivos ecológicos se pretende una formación de película del aglutinante en el intervalo de < 0 a 40 °C, de modo que no se requiera o se requieran sólo pequeñas cantidades de un agente auxiliar formador de película. Otro requerimiento es una elevada finura de partícula. Esto hace posible la fabricación de barnices acuosos transparentes y una buena penetración del barniz en la capa base, en particular cuando el sustrato que va a recubrirse es madera.

35 A partir del documento EP-B 0 710 680 se sabe que pueden fabricarse dispersiones de polimerizado mediante polimerización en emulsión en varias etapas, que exhiben una baja temperatura mínima de formación de película (MFT) y forman películas con elevada resistencia al bloqueo. Tales dispersiones de polimerizado tienen un promedio de diámetro de partícula de polimerizado < 100 nm. No obstante, la finura de la partícula no es suficiente en la mayoría de los casos para formular con ellas en estado húmedo barnices transparentes deseados para recubrimientos en madera. Los barnices para madera forman en estado seco recubrimientos transparentes o semitransparentes para madera. Contienen pigmentos transparentes (por ejemplo óxido de hierro transparente, ultrafino) en cantidades tan bajas, que aún puede reconocerse la estructura de la madera.

40 El documento WO 2008/152017 describe un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de polimerizado, mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, de monómeros con insaturación etilénica en presencia de al menos un agente de dispersión y al menos un iniciador por radicales. Los agentes de dispersión usados son aplicados allí en elevadas cantidades.

45 En el documento WO 2012/130712 A1 se describen dispersiones acuosas de polimerizado de varias etapas, que forman películas a bajas temperaturas, exhiben una buena resistencia al bloqueo en una formulación, también a elevadas temperaturas, muestran una baja tendencia a la formación de espuma, y muestran una buena adherencia en húmedo y estabilidad al almacenamiento. Así mismo se describen procedimientos para su preparación así como su aplicación como aglutinantes para el recubrimiento de capas base. La preparación ocurre en presencia de emulsificantes.

50 El documento WO 95/29963 A1 describe un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de polímero entrecruzable, que está libre de solventes orgánicos. La composición comprende un polímero con grupo funcional ácido con una Tg de 10 a 125 °C, grupos funcionales entrecruzables y un polímero B con una Tg de por lo menos 25 °C por debajo de la del polímero A.

55 El documento WO 95/29944 A1 describe un procedimiento para la preparación de una composición acuosa de

polímero entrecruzable libre de solventes orgánicos, en el que el procedimiento está libre de solventes orgánicos. En el documento no se describen emulsificantes aniónicos que pueden formar copolímeros.

5 En el documento WO 2012/084973 se describe una composición acuosa de recubrimiento polimérico, que comprende por lo menos un polímero A de vinilo con un promedio másico de masa molar Mw en el intervalo de 1.000 a 150.000 g / mol y un número de ácido > 5 mg KOH / g y un polímero B de vinilo con un promedio másico de la masa molar Mw de por lo menos 80.000 g / mol y un número de ácido < 35 mg KOH / g. En el documento no se describen emulsificantes aniónicos copolimerizables.

10 El documento WO 2012/084974 A1 describe una dispersión acuosa de polímero, que contiene un polímero de vinilo con al menos dos fases, que comprende: A) 40 a 90 % en peso de un polímero A de vinilo con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a 30 ° C y B) 10 a 60 % en peso de un polímero B de vinilo con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 50 a 130 °C, en la que el polímero A de vinilo contiene de 0,1 a 10 % en peso de por lo menos un monómero con insaturación olefínica con grupo funcional ácido, en la que se usa por lo menos 20 % en peso del polímero de vinilo, para formar un polímero de vinilo y el polímero B de vinilo se deriva de al menos un monómero con insaturación olefínica, derivado biológicamente por vía regenerativa.

15 El documento EP 0 338 486 A2 describe un procedimiento para la fabricación de látex estabilizado, caracterizado por las etapas: a) mezcla de los monómeros que forman látex bajo condiciones de polimerización en emulsión, para formar en una primera etapa una mezcla de reacción de polímeros hidrofílicos de bajo peso molecular, que debido a un ajuste en el valor de pH puede tornarse soluble en agua; b) contacto de la mezcla de reacción que contiene el polímero de la primera etapa con monómeros que forman látex bajo condiciones de polimerización en emulsión,
20 para formar en una segunda etapa un polímero hidrófobo, que forma una emulsión inversa de núcleo-concha con el polímero de la primera etapa, y c) ajuste del valor de pH de la emulsión, para disolver el polímero de la primera etapa como también el látex fabricado.

25 El documento WO 2012/2140042 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímero de vinilo, que exhiben buenas propiedades de formación de película, una buena estabilidad y una claridad, así como una dispersión de polímero obtenible mediante el procedimiento, y composiciones de recubrimiento fabricadas a partir de las dispersiones de polímero. En ningún pasaje del documento se describe una polimerización en emulsión en dos etapas, en la cual en cada caso se usa un emulsificante copolimerizable.

30 El documento EP 2 371 870 A1 describe un polímero en emulsión de varias etapas, que comprende 10 a 30 % en peso, referido al peso del polímero en emulsión de varias etapas, de una concha de un primer polímero con un número de ácido de 5 a 100, en el que el primer polímero exhibe un Mn calculado de 1.000 a 4.500 y un Tg calculado menor a 100 °C, y de 70 a 90 % en peso, referido al peso del polímero en emulsión de varias etapas, de un núcleo de un segundo polímero con un número de ácido de 0 a la mitad del número de ácido del primer polímero, en el que el segundo polímero exhibe un Mn calculado mayor a 20.000.

35 El documento US 2005/107527 A1 describe un procedimiento de polimerización de varias etapas para la preparación de dispersiones de polimerizado, usando emulsificantes aniónicos copolimerizables. Para ello, la adición de una base ocurre ya al comienzo de la reacción de polimerización de la primera etapa.

40 El objetivo de la presente invención fue preparar un polimerizado de partícula fina en emulsión, que haga posible formular barnices transparentes usando espesantes poliméricos y a pesar de ello exhibir una sobresaliente resistencia al agua. Además existió el objetivo de preparar polimerizados en emulsión, que hagan posible una formación de película a baja temperatura, en particular por debajo de 5 °C y sin usar agentes auxiliares de formación de película. Además, los recubrimientos deberían exhibir una elevada dureza y resistencia al bloqueo.

El objetivo es logrado mediante una dispersión de polimerizado, obtenible mediante por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, en la que

45 1) se prepara un polimerizado A mediante una polimerización por radicales de una 1ª composición, que comprende

A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

50 2) al polimerizado A preparado bajo 1) se añade una base, en el que el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa y los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa, está en el intervalo de 70 °C a 125 °C,

3) se prepara un polimerizado B mediante polimerización por radicales de una 2ª composición en presencia del

polimerizado A tratado bajo 2), que comprende

A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en el que los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa, está en el intervalo de 0 °C a -80 °C,

en la que para la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular.

El objetivo es logrado así mismo mediante un procedimiento para la preparación de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, en el que se ejecuta por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, que comprende las etapas:

1) Preparación de un polimerizado A mediante una polimerización por radicales de una 1ª composición, que comprende

A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

2) adición de una base al polimerizado A preparado bajo 1), en la que el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa y los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa está en el intervalo de 70 °C a 125 °C,

3) preparación de un polimerizado B mediante polimerización por radicales, de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), que comprende

A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en la que los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa está en el intervalo de 0 °C a -80 °C,

en la que para la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular.

Al respecto, la polimerización en emulsión de la primera y segunda etapas puede ser iniciada con iniciadores solubles en agua.

El objetivo es logrado además mediante un agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene

i) al menos una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención,

ii) dado el caso al menos una carga (in)orgánica y/o un pigmento (in)orgánico,

iii) dado el caso un aditivo,

iv) agua.

Así mismo, el objetivo es logrado mediante el uso de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención para masas de recubrimiento o materiales de pintura.

La ejecución de polimerizaciones de monómeros en emulsión iniciada por radicales, en particular monómeros insaturados, en un medio acuoso tiene múltiples descripciones previas y por ello es suficientemente conocida por los expertos [para ello véase polimerización en emulsión en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 y siguientes, (1987); D. C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, páginas 35 y siguientes, (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes, (1972); D. Diederich, Chemie en unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); el documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, editorial Springer, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa iniciadas por radicales ocurren usualmente de modo que se distribuyen de modo disperso los monómeros (con insaturación etilénica) con el uso de agentes de dispersión, en el medio acuoso en forma de gotas de monómero y se realiza polimerización por medio de un iniciador de polimerización por radicales.

En el sentido de la presente invención, puede entenderse por polimerización por emulsión "de dos etapas", una

5 polimerización en emulsión en la cual en una primera etapa ocurre una polimerización en emulsión por radicales y los monómeros presentes en la 1ª composición son polimerizados completamente hasta dar un polímero. A continuación de ello sigue dado el caso una neutralización con una base. A continuación ocurre una segunda etapa, en la cual los nuevos monómeros son polimerizados por medio de una polimerización en emulsión por radicales, en presencia del polímero de la primera etapa hasta dar un polímero. En el sentido de la presente invención, "1)" corresponde a la primera etapa y "3)" corresponde a la segunda etapa en la polimerización en emulsión.

El concepto de "emulsificante copolimerizable" comprende monómeros que, aparte de grupos polimerizables por radicales, exhiben un radical lipofílico y un radical hidrofílico. Mediante ello es posible mezclar mutuamente dos sustancias no miscibles, de modo que surge una dispersión, en particular una emulsión.

10 En el sentido de la presente invención, por un "polimerizado" puede entenderse una mezcla de polímeros, que surge por una reacción de formación de monómeros hasta dar macromoléculas.

El concepto de (in)orgánico comprende inorgánico y/u orgánico.

15 La preparación de la dispersión de polímero de acuerdo con la invención ocurre mediante polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión forman polímeros los compuestos insaturados (monómeros), en particular compuestos con insaturación etilénica, en agua.

20 Al respecto, los emulsificantes aniónicos copolimerizables (también denominados coloides protectores o estabilizantes) son usados como compuestos con actividad superficial para la estabilización de gotas de monómero y de las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. De acuerdo con la invención, tanto la polimerización de la primera etapa como también la polimerización de la segunda etapa ocurren en presencia del emulsificante aniónico copolimerizable. Preferiblemente se usa en total menos de 2,5 o menos de 2,0 % en peso de emulsificante aniónico copolimerizable, en particular menos de 1,5 % en peso, referido al contenido de sólidos de la dispersión lista de polimerizado.

25 Preferiblemente el contenido de sólidos de la dispersión es de 25-55 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes líquidos de la dispersión. De modo particular preferiblemente, el contenido de sólidos es de 30-50 % en peso.

30 Además, a las dispersiones de polímero pueden añadirse aditivos y sustancias auxiliares corrientes. Entre ellos se cuentan por ejemplo sustancias de ajuste del valor de pH, agentes reductores y blanqueadores, como por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido hidroximetanosulfínico (por ejemplo Rongalit®C de la compañía BASF Aktiengesellschaft), formadores de complejos, desodorantes, sustancias odoríferas y modificadores de viscosidad, como alcoholes, por ejemplo glicerina, metanol, etanol, tert.-butanol, glicol etc. Estos aditivos y sustancias auxiliares pueden ser añadidos a las dispersiones de polímero en el recipiente, en una de las adiciones o una vez terminada la polimerización.

35 Preferiblemente al polimerizado A se añade una base. Al respecto, puede ocurrir la neutralización por ejemplo de grupos ácidos del polimerizado A, en particular mediante adición por lo menos parcial de una base, antes y/o durante la polimerización de la segunda etapa. Al respecto, la base puede ser añadida en una adición conjunta con los monómeros que van a ser polimerizados o en una adición separada, en particular después de la primera etapa. Después de la adición de todos los monómeros de la 2ª etapa, preferiblemente la cantidad de base requerida para la neutralización de por lo menos 70 %, preferiblemente 70 a 100 % o 70 a 95 % de equivalentes de ácido, está presente en el recipiente de polimerización.

40 La neutralización conducida a continuación de la primera etapa, ocurre con una base. La base conduce a una neutralización parcial o completa de los grupos iónicos o iónicos latentes de los polímeros de la primera etapa; ella puede conducir a un hinchamiento de las partículas de polímero, pero también conducir las completamente a solución. Preferiblemente se ejecuta sólo una neutralización parcial, por ejemplo de por lo menos 70 % de los grupos iónicos o iónicos latentes presentes. Como bases pueden usarse por ejemplo compuestos alcalinos o alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de sodio, amoníaco; aminas primarias, secundarias y terciarias, como etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilendiamina, 2-dietilaminetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polietiliminina o polivinilamina.

Como base se usa preferiblemente amoníaco.

La polimerización puede ser ejecutada en la primera etapa mediante el procedimiento del modo de operar de semilla in-situ. Para ello se coloca una parte de un monómero o de la mezcla de monómeros de la primera etapa, por

ejemplo < 35 % en peso, preferiblemente < 20 % en peso, referida a la totalidad del peso de los monómeros de la primera etapa, junto con el emulsificante aniónico copolimerizable, por ejemplo < 10 % en peso, preferiblemente < 3 % en peso, referido a la totalidad del peso de los monómeros de la primera etapa y con ayuda de un iniciador se realiza la polimerización, después de lo cual a continuación se dosifica la cantidad restante de la primera etapa.

5 La adición de los monómeros de la segunda etapa puede ocurrir en el sentido de un modo de operar de gradiente. En el sentido de la presente invención, se entiende por el modo de operar de gradiente, una polimerización en emulsión, en el cual se dosifican uno o varios monómeros con velocidad no constante. Por motivos de la operatividad simple de equipos, en los experimentos descritos en esta memoria no se variaron continuamente las velocidades (= "gradiente real"), sino en etapas (= gradiente interpolado) (con ello, en el sentido matemático, la aplicación de la velocidad de dosificación contra el tiempo representa una función no continua). En principio los cambios continuos de velocidad sin embargo también ejecutables, sin mayor coste adicional.

10 El promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa. Los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa está en el intervalo de 70 °C a 125 °C.

15 Mediante la variación focalizada del tipo y cantidad de los monómeros es posible el acuerdo con la invención para el experto, preparar composiciones de polímeros, en particular composiciones acuosas de polímeros, cuyos polímeros exhiban una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. Es posible una orientación por medio de la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980), para un cálculo de la temperatura de transición vítrea del polimerizado mixto, es válida con buena aproximación:

$$1/Tg = X^1/Tg^1 + X^2/Tg^2 + \dots X^n/Tg^n,$$

25 en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ significan la fracción en masa de los monómeros 1, 2... n y $Tg^1, Tg^2, \dots Tg^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de los respectivos polimerizados constituidos sólo por uno de los monómeros 1, 2... n, en grados Kelvin. Los valores Tg para el homopolimerizado de la mayoría los monómeros son conocidos y son listados por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª ed. J. Wiley, Nueva York 1981 forman otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolimerizado. Para etilacrilato se usa un valor de -13 °C.

30 Los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa está en el intervalo de 0 °C a -80 °C.

35 La polimerización en emulsión de la primera y segunda etapa puede ser iniciada con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son por ejemplo sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert-butilhidroperóxido. Como iniciadores son adecuados también los denominados sistemas de iniciador por reducción oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox consisten en por lo menos un agente reductor usualmente inorgánico y un agente oxidante orgánico o inorgánico. Los componentes de oxidación son por ejemplo los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son por ejemplo sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso como bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito sobre aldehídos y cetonas alifáticos, como acetona bisulfito o agentes reductores como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden ser usados utilizando compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos ocurren en varios estados de valencia. Los sistemas comunes de iniciador Red-Ox por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/ peroxodisulfato de sodio, tert-butilhidroperóxido/ disulfito de sodio, tert-butilhidroperóxido/hidroximetanosulfinato de sodio. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes reductores, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

40 Los iniciadores mencionados pueden ser usados en forma de soluciones acuosas, en las que la concentración inferior es determinada por la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la concentración superior es determinada por la solubilidad en agua del compuesto en cuestión. En general, la concentración de los iniciadores es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,2 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 10 % en peso, referida a los monómeros que van a ser polimerizados, en la respectiva sustancia. En la polimerización en emulsión pueden encontrar aplicación también varios iniciadores diferentes.

En la polimerización, en particular en la 1ª composición, puede usarse como A) por lo menos uno de los siguientes monómeros A1), A2) y/o A3):

A1) (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinilaromáticos, compuestos polimerizables por radicales, agentes de reticulación y/o carboxamidas con insaturación α,β etilénica.

- 5 Este comprende preferiblemente aquellos (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, cuyo radical alquilo lineal, cíclico y/o ramificado exhibe 1 a 20 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 1 a 10, de modo muy particular preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de carbono. En los compuestos cíclicos el radical alquilo exhibe por lo menos 3 átomos de carbono.

10 Como ejemplos para los (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico se mencionan metilésteres de ácido (met)acrílico, alil(met)acrilato, etilésteres de ácido (met)acrílico, n-propilésteres de ácido (met)acrílico, n-butilésteres de ácido (met)acrílico, iso-butilésteres de ácido (met)acrílico, sec-butilésteres de ácido (met)acrílico, tert-butilésteres de ácido (met)acrílico, n-pentilésteres de ácido (met)acrílico, iso-pentilésteres de ácido (met)acrílico, 2-metil-butilésteres de ácido (met)acrílico, amilésteres de ácido (met)acrílico, 2,3-epoxipropilmetacrilato, n-hexilésteres de ácido (met)acrílico, 2-etilbutilésteres de ácido (met)acrílico, pentilésteres de ácido (met)acrílico, n-heptilésteres de ácido (met)acrílico, n-octilésteres de ácido (met)acrílico, 2-etilhexilésteres de ácido (met)acrílico (2-etilhexilacrilat), 2-propilheptilésteres de ácido (met)acrílico, n-decilésteres de ácido (met)acrílico, undecilésteres de ácido (met)acrílico y n-dodecilésteres de ácido (met)acrílico y ciclo-hexilésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, n-hexilacrilato, n-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, 2,3-epoxipropil(met)acrilato y 3-propilheptilacrilato o mezclas de ellos.

- 20 Preferiblemente están incluidos compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración vinitolueno, vinilnaftaleno, α - y p -metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno y α -metilestireno.

- 25 El por lo menos un compuesto polimerizable por radicales es elegido de entre el grupo que consiste en nitrilos con insaturación etilénica con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C o mezclas de ellos.

30 Ejemplos de nitrilos con insaturación etilénica son dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilos y metacrilonitrilo, preferiblemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y de modo particular preferiblemente acrilonitrilo. Son vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C por ejemplo vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, vinilésteres de ácido versático, vinilbutirato y vinilacetato, preferiblemente vinilacetato. Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 35 Los agentes de reticulación son compuestos que exhiben por lo menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, preferiblemente 2 a 6, de modo particular preferiblemente 2 a 4, de modo muy particular preferiblemente 2 a 3 y en particular exactamente 2.

40 Como ejemplos de di- y poli(met)acrilatos se mencionan 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodioldiacrilato, 1,2- y 1,3-propilenglicol(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,2-etilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)-acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, trimetilol-propano-tri(met)acrilato, trimetiloletanotri(met)acrilato, pentaeritritoltri- y -tetra(met)acrilato. Además se mencionan divinilbenceno y alil(met)acrilato.

La carboxamida con insaturación α,β etilénica es elegida de entre el grupo consistente en amidas de ácido (met)acrílico, crotonamida, amidas de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ellas. De modo particular se prefieren itacondiamida, maleidiamida o fumardiamida, en particular se prefieren metacrilamida y acrilamida.

- 45 En particular son adecuadas también mezclas de los (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinilaromáticos, compuestos polimerizables por radicales, agentes de reticulación y/o carboxamidas con insaturación α,β etilénica.

A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica

- 50 Al respecto se trata de ácidos carboxílicos con insaturación α, β etilénica que exhiben 3 a 10, preferiblemente 3 a 6, de modo particular preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono. De modo opcional, los grupos iónicos pueden estar presentes de modo latente, como por ejemplo en anhídrido maleico, en el que la funcionalidad ácido está presente en forma de un grupo anhídrido.

Se prefieren ácido (met)acrílico, ácido crotonico o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, de modo particular preferiblemente ácido metacrílico y ácido acrílico o también mezclas de ellos.

En esta memoria ácido (met)acríl(ico) representa ácido metacríl(ico) y ácido acríl(ico).

5 Los compuestos A3) son elegidos de entre el grupo consistente en 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etil ésteres de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietilo acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato (AAEMA), diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellos.

10 Preferiblemente, el monómero A1) en la 1ª composición exhibe de 40 a 94 % en peso, de modo particular preferiblemente 42 a 80 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 65 a 80 % en peso, en el que los datos de cantidades de A1) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

15 Preferiblemente el monómero A2) en la 1ª composición exhibe de 1 a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 13 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 5 a 12 % en peso, en el que los datos de cantidades de A2) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

Preferiblemente el monómero A3) en la 1ª composición exhibe de 5 a 45 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 30 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 5 a 15 % en peso, en el que los datos de cantidades de A3) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

20 Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención se prepara un polimerizado A en medio acuoso, mediante una polimerización en emulsión por radicales libres.

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el polimerizado A está disperso en agua.

25 Los monómeros de vinilo usados, en particular los monómeros A3), pueden comprender monómeros con grupos funcionales como grupos que entrecruzan y grupos hidrofílicos dispersables en agua. Algunos grupos funcionales pueden tener más de una función. Por ejemplo, normalmente el ácido (met)acrílico es usado como monómero dispersable en agua, pero en ese caso puede actuar también como monómero de reticulación, y por ejemplo reaccionar con compuestos de epóxido o carbodiimidas.

30 Los grupos funcionales de los monómeros contribuyen a la mediación de la capacidad latente de reticulación de la composición. Al respecto, el reticulación tiene lugar por reacción mutua o por adición de un aditivo de reticulación. Preferiblemente el reticulación tiene lugar justo después de la verdadera formación de película.

Al respecto, es importante no usar mucho aditivo de reticulación, puesto que esto puede conducir a residuos de agente de reticulación. Por otro lado, muy poco agente de reticulación puede conducir a un recubrimiento soluble.

Preferiblemente la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención contiene aun un aditivo de reticulación.

35 Al respecto, el agente de reticulación pueden ser una polihidrazida, una poliamina o una mezcla de ellas. Son grupos funcionales de reticulación por ejemplo los grupos ceto, aldehído y/o acetoacetoxi carbonilo, y los aditivos de reticulación (agentes de reticulación) formulados, añadidos a continuación pueden comprender una poliamina como etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, 1,6-hexametilendiamina (HMDA), octametilendiamina, una di- o poliamina etoxi/propoxilada, una Jeffamina di- o trifuncional, isoforondiamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, o polihidrazida como dihidrazida de ácido adípico (ADDH), dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, o dihidrazida de ácido tereftálico, o un aditivo de reticulación que porta grupos semi-carbazida o grupos funcionales hidrazina. De modo alternativo, el polímero podría portar grupos funcionales hidrazida y el aditivo de reticulación formulado a continuación (agente de reticulación) podría contener grupos funcionales ceto.

45 Los grupos funcionales pueden ser también grupos carboxilo y el agente de reticulación formulado a continuación podría contener grupos funcionales aziridina, epóxido o carbodiimida, o los grupos funcionales pueden ser grupos funcionales silano y el aditivo de reticulación formulado a continuación (agentes de reticulación) puede contener así mismo grupos funcionales silano.

50 Los grupos funcionales pueden ser también grupos ureido y el aditivo de reticulación añadido a continuación puede ser un polialdehído, por ejemplo un α,ω -dialdehído que exhibe 1 a 10 átomos de C como glioxal, glutardialdehído o malondialdehído o sus acetales y semiacetales, como se describe por ejemplo en el documento EP 0789724.

Preferiblemente la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención contiene de 2 a 15 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de los monómeros usados en la 1ª composición, de un agente de reticulación.

5 Preferiblemente la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención contiene de 20 a 500 % en peso y de modo particular preferiblemente 20 a 100 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad del monómero A3) usado en la 1ª composición, de un aditivo de reticulación.

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la 1ª composición comprende

A1) por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

10 A3) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilo éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellas y

A4) por lo menos un regulador de peso molecular, y

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.

15 En una forma preferida de realización de la invención, para la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular. A través de él puede disminuirse, mediante una reacción de ruptura de cadena, la masa molar del polimerizado en emulsión. Al respecto, el regulador está unido al polímero, en general en el extremo de la cadena. La cantidad de regulador es en particular de 0,05 a 5 partes en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 2 partes en peso, referida a 100 partes en peso de la totalidad de los monómeros que van a ser polimerizados en la primera y en la segunda etapas. Son reguladores adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol como tert.-butilmercaptano, alquilésteres de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, 2-etilhexiltioglicolato, mercaptopropiltrimetoxisilano, n- o tert.-dodecilmercaptano. En general un regulador es un compuesto de bajo peso molecular, con un peso molar a 2.000, en particular inferior a 1.000 g/mol.

20 De modo particular se prefieren 2-etilhexiltioglicolato, alquiléster de ácido tioglicólico, ácido mercapto propiónico y/o i-octilmercaptopropionato.

Así mismo, como regulador de peso molecular puede usarse una cantidad catalítica de un complejo de metal de transición y en particular un complejo de quelato de cobalto; esta técnica es conocida en el ámbito de los expertos, como polimerización catalítica de transferencia de cadena (*CCT = catalytic chain transfer*).

30 Una técnica así es descrita en la literatura. Diferentes pasajes de la literatura como por ejemplo N. S. Enicolopyan et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., volumen 19, 879 (1981) divulgan por ejemplo el uso de complejos de cobalto (II)-porfirina como reactivos de transferencia de cadena en la polimerización por radicales, mientras el documento US 4 526 945 divulga el uso de complejos de dioxima de cobalto (II) para este propósito. Otras publicaciones diferentes, por ejemplo US 4 680 354, EP-A-0 196 783 y EP-A-0 199 436 describen el uso de determinados y otros tipos de quelatos de cobalto (II) como reactivos de transferencia de cadena, para la preparación de oligómeros de monómeros con insaturación olefínica, mediante polimerización por radicales. El documento WO-A-87/03605 reivindica por otro lado el uso de determinados complejos de quelato de cobalto (II) para este propósito, como también el uso de determinados complejos de quelato de otros metales como por ejemplo iridio y renio.

40 Los complejos de quelato de metal, que son divulgados en estos pasajes de literatura, como también las técnicas especiales de polimerización, que son divulgadas allí para la ejecución de la polimerización catalítica con transferencia de cadena, son tomados en esta memoria mediante esta referencia.

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la 2ª composición comprende

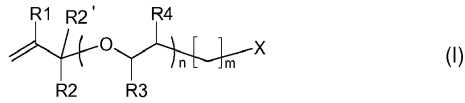
A1) por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico y/o un compuesto vinilaromático, y

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.

45 De modo particular como A1) en la 2ª composición se prefieren 2-etilhexilacrilato, n-hexilacrilato, n-octilacrilato, 3-propilheptilacrilato y/o estireno.

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable es elegido de entre el grupo consistente en

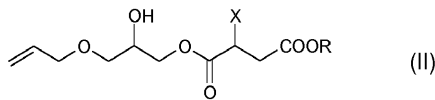
(1) un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



con estos significados

- 5 R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,
 R2, R2' = H o R2 y R2' = O,
 R3: H o alquilo,
 R4: H o OH,
 X: SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,
- 10 m: 0 o 1,
 n: un número entero entre 0 y 1.000, en particular entre 1 y 1.000;

(2) un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)



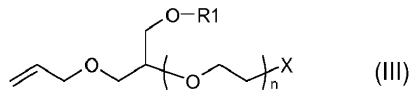
15

con estos significados

- X: SO_3^- , PO_4^{2-} o SO_4^- ;
 R: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiaril;

(3) un compuesto de la fórmula (III)

20

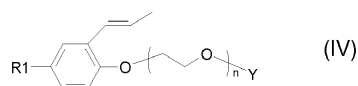


con estos significados

- 25 R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,
 X: SO_4^- , SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,
 n: un número entero entre 0 y 1.000, en particular entre 1 y 1.000;

(4) un compuesto de la fórmula (IV)

30



con estos significados

- R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo, y
 Y: SO_3^- , PHO_3^- o PO_3^{2-} ,
 n: un número entero entre 0 y 1.000, en particular entre 1 y 1.000;

o mezclas de los compuestos de las fórmulas (I) a (IV).

Los emulsificantes aniónicos copolimerizables pueden estar neutralizados. Preferiblemente como ion contrario para los grupos aniónicos X y/o Y, está presente un catión elegido de entre el grupo de H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ o mezclas de ellos.

5 Preferiblemente el catión es NH₄⁺ o Na⁺.

"Alquilo" significa un grupo hidrocarburo alifático saturado, que puede ser de cadena recta o ramificada y puede tener de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena. Los grupos alquilo preferidos pueden ser de cadena recta o ramificada y exhibir de 1 hasta 10 átomos de carbono en la cadena. Ramificado significa que a una cadena alquilo lineal está unido un grupo alquilo pequeño, como metilo, etilo o propilo. Alquilo es por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil (isobutilo), 2-metil-2-propil (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo y 1-octadecilo.

"Cicloalquilo" significa un anillo alifático, que tiene de 3 a 10 átomos de carbono en el anillo. Los grupos cicloalquilo preferidos tienen de 4 a aproximadamente 7 átomos de carbono en el anillo.

"Ariilo" significa fenilo o naftilo. "Aralquilo" significa un grupo alquilo, que está sustituido con un radical ariilo. "Aralquilo sustituido" y "ariilo sustituido" significan que el grupo ariilo o el grupo ariilo del grupo aralquilo está sustituido con uno o varios sustituyentes elegidos de alquilo, alcoxi, nitro, carboalcoxi, ciano, halo, alquilmercaptilo, trihaloalquilo o carboxialquilo.

"Alcoxi" significa un grupo alquilo-O, en el cual "alquilo" tiene el significado descrito anteriormente. Se prefieren grupos alcoxi pequeños. Como grupos a modo de ejemplo se incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y n-butoxi.

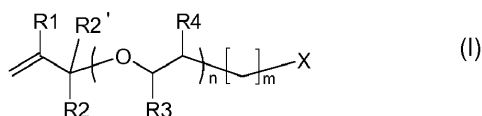
"Alquilo pequeño" significa un grupo alquilo que exhibe 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono.

25 "Alcoxiarilo" significa un grupo ariilo como se describió anteriormente, que está sustituido con un grupo alcoxi, como se describió anteriormente.

"Halógeno" (o "halo") significa cloro (cloro), flúor (fluoro), bromo (bromo) o yodo (yodo).

De modo particular, preferiblemente el emulsificante aniónico copolimerizable es elegido de entre el grupo consistente en

30 (1) un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



con estos significados

35 R1: H o alquilo,

R2, R2' = H o R2 y R2' = O

R3: H

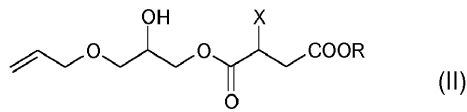
R4: H o OH,

X: SO₃⁻, HPO₄⁻, PO₄²⁻,

40 m: 0 o 1,

n: un número entero entre 1 y 1.000, preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50;

(2) un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)

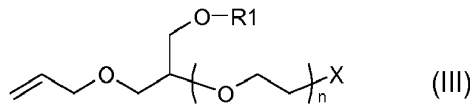


con estos significados

5 X: SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-}

R: H o alquilo;

(3) un compuesto de la fórmula (III)



10

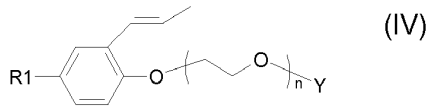
con estos significados

R1: H,

X: SO_4^- ,

n: un número entero entre 1 y 1.000, preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50;

15 (4) un compuesto de la fórmula (IV)



con estos significados

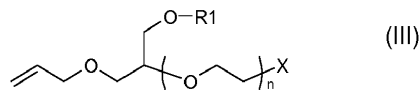
20 R1: H o alquilo,

Y: SO_3^- ,

n: un número entero entre 1 y 1.000, preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50.

Preferiblemente el emulsificante aniónico copolimerizable puede ser un compuesto de acuerdo con la fórmula (III)

25



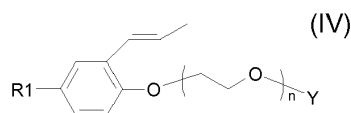
con estos significados

R1: H,

X: SO_4^- ,

30 n: un número entero entre 1 y 1.000, preferiblemente 1 a 250, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50.

Preferiblemente el emulsificante aniónico copolimerizable puede ser un compuesto de acuerdo con la fórmula (IV)



con estos significados

5 R1: H o alquilo,

Y: SO₃⁻,

n: un número entero entre 1 y 1.000, preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50.

10 Los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (I) usados de acuerdo con la invención en la dispersión de polimerizado, son denominados también como ésteres de fosfato de polietilenglicol-monoacrilatos. Así mismo, los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (I) pueden ser denominados también como ésteres de fosfonato de polietilenglicol-monoacrilatos o aliletersulfatos. Los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (I) obtenibles comercialmente son emulsificantes Maxemul®- o Sipomer®-PAM.

15 Los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (II) usados en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención son denominados también como polioxialquilenalqueniletersulfatos. Son emulsificantes copolimerizables de la fórmula (II) obtenibles comercialmente los emulsificantes Latemul®-PD.

Los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (III) usados en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención son denominados también como alquilalcoxisulfonatos o alquilalcoxisulfatos ramificados insaturados. Son emulsificantes copolimerizables de la fórmula (III) obtenibles comercialmente los emulsificantes Adeka® Reasoap.

20 Los emulsificantes copolimerizables de la fórmula (IV) usados en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención son denominados también como sales de sodio o de amonio de polioxietilentalquifeniléteres. Son emulsificantes copolimerizables de la fórmula (IV) obtenibles comercialmente los emulsificantes Hitenol® BC.

25 Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, el tamaño de partícula del polimerizado A y/o del polimerizado B está en un intervalo de 1 nm a 100 nm, en particular en un intervalo de 5 nm a 75 nm y de modo muy particular preferiblemente en un intervalo de 35 a 50 nm. El tamaño de partícula del polimerizado de acuerdo con la invención fue determinado mediante cromatografía hidrodinámica (HDC).

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la 1ª composición comprende

A1) 40-94 % en peso de por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) 1-15 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

30 A3) 5-45 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietilacrilato, acetoacetoxipropilo metacrilato, acetoacetoxibutilo metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellos,

en la que los datos de cantidades de A1) a A3) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

35 La expresión "en la que los datos de cantidades de en cada caso están referidos a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición" es comparable con ", en la que las partes en peso totalizan en cada caso 100 % en peso". En otras palabras, esto significa que A1) a A3) suman en total 100 % en peso. Lo correspondiente es válido también para A1) a B).

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la 1ª composición comprende

40 A1) 40-93,9 % en peso de por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) 1-15 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

A3) 5-20 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietilo acrilato, acetoacetoxipropilmetacrilato, acetoacetoxibutilmetacrilato, 2-(acetoacetoxi)etilmetacrilato, diacetonaacrilamida

(DAAM), diacetona metacrilamida o mezclas de ellos,

A4) 0-5 % en peso de regulador de peso molecular, y

B) 0,05-5 % en peso de por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

5 en la que los datos de cantidades de A1) a B) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

Preferiblemente en la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, la 2ª composición comprende

A1) 85-99,9 % en peso de por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico, y

10 B) 0,05-5 % en peso de por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en la que los datos de cantidades de A1) a B) se refieren en cada caso a 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 2ª composición.

Preferiblemente la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención está libre de emulsificantes no polimerizables.

15 Los emulsificantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, son por ejemplo mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₁₀), alcoholes de cadena larga etoxilados (grado EO: 3 a 100, radical alquilo: C₈-C₃₆) así como homo- y copolímeros de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Estos pueden contener copolimerizadas las unidades de óxido de alquilo distribuidas aleatoriamente o en forma de bloques. Por ejemplo copolímeros de bloque de EO/PO.

20 Son emulsificantes aniónicos por ejemplo sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C₈-C₂₂), de semiésteres de ácido sulfúrico con alcanos etoxilados (grado EO: 2 a 50, radical alquilo: C₁₂-C₁₈) y alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉-C₁₈). En Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Tieme, Stuttgart, 1961, pp. 192-208, se encuentran otros emulsificantes). Como emulsificantes aniónicos son válidos también así mismo bis(ácido fenilsulfónico)éter o sus sales alcalinas o de amonio, que en uno o en ambos anillos aromáticos portan un grupo alquilo C₄-C₂₄. Estos compuestos son conocidos
25 en general, por ejemplo a partir del documento US-A-4.269.749, y son obtenibles en el mercado por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

Los emulsificantes catiónicos son preferiblemente halogenuros de amonio cuaternario, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de N-alquil C₆-C₂₀-piridinas, -morfolinas o -imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

30 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención, en el que

se ejecuta por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, que comprende las etapas:

1) preparación de un polimerizado A mediante una polimerización por radicales de una 1ª composición, que comprende

35 A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

2) mezcla del polimerizado A preparado bajo 1) con una base,

3) preparación de un polimerizado B mediante polimerización por radicales a partir de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), que comprende

40 A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.

En el procedimiento puede usarse como A) por lo menos uno de los siguientes monómeros A1), A2) y/o A3):

A1) (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinilaromáticos, compuestos polimerizables por radicales, agentes de reticulación y/o carboxamidas con insaturación α,β etilénica.

45 Esto comprende preferiblemente aquellos (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, cuyo radical alquilo lineal, cíclico

y/o ramificado exhibe 1 a 20 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 1 a 10, de modo muy particular preferiblemente 1 a 8 y en particular 1 a 4 átomos de carbono. Para los compuestos cíclicos, el radical alquilo exhibe por lo menos 3 átomos de carbono.

5 Como ejemplos de (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico se mencionan metiléster de ácido (met)acrílico, alil(met)acrilato, etiléster de ácido (met)acrílico, n-propiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, iso-butiléster de ácido (met)acrílico, sec-butiléster de ácido (met)acrílico, tert-butiléster de ácido (met)acrílico, n-pentiléster de ácido (met)acrílico, iso-pentiléster de ácido (met)acrílico, 2- metil-butiléster de ácido (met)acrílico, amiléster de ácido (met)acrílico, 2,3-epoxipropilmetacrilato, n-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-
10 etilbutiléster de ácido (met)acrílico, pentiléster de ácido (met)acrílico, n-heptiléster de ácido (met)acrílico, n-octiléster de ácido (met)acrílico, 2-etilhexiléster de ácido (met)acrílico, (2-etilhexilacrilato), 2-propilheptiléster de ácido (met)acrílico, n-deciléster de ácido (met)acrílico, undeciléster de ácido (met)acrílico y n-dodeciléster de ácido (met)acrílico y ciclo-hexiléster de ácido (met)acrílico.

Se prefieren metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, n-hexilacrilato, n-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, 2,3-epoxipropil(met)acrilato y 3-propilheptilacrilato o mezclas de ellos.

15 Preferiblemente están incluidos compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración vinitolueno, vinilnaftaleno, α - y p -metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno y α -metilestireno.

20 El por lo menos un compuesto polimerizable por radicales es elegido de entre el grupo consistente en nitrilos con insaturación etilénica con hasta 20 átomos de C, vinilésteres de ácidos carboxílicos que tienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y viniléteres de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de C o mezclas de ellos.

25 Son ejemplos de nitrilos con insaturación etilénica dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, preferiblemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y de modo particular preferiblemente acrilonitrilo. Son vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C por ejemplo vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, vinilésteres de ácido versático, vinilbutirato y vinilacetato, preferiblemente vinilacetato. Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

30 Los agentes de reticulación son compuestos que exhiben por lo menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, preferiblemente 2 a 6, de modo particular preferiblemente 2 a 4, de modo muy particular preferiblemente 2 a 3 y en particular exactamente 2.

Como ejemplos para di- y poli(met)acrilatos se mencionan 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodioldiacrilato, 1,2- y 1,3-propilenglicol(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,2-etilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)-acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, trimetilol-propanotri(met)acrilato, trimetiloletanotri(met)acrilato, pentaeritritoltri- y -tetra(met)acrilato.

35 Además, se mencionan divinilbenceno y alil(met)acrilato.

La carboxamida con insaturación α,β etilénica es elegida de entre el grupo consistente en ácido (met)acrílico amida, crotonamida, amidas de ácidos dicarboxílicos o mezclas de ellos. De modo particular se prefieren itacondiamida, maleidiamida o fumardiamida, en particular se prefieren metacrilamida y acrilamida.

40 En particular son adecuadas también mezclas de los (ciclo)alquilésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinilaromáticos, compuestos polimerizables por radicales, agentes de reticulación y/o carboxamidas con insaturación α,β etilénica.

A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica

45 Al respecto se trata de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica α, β que exhiben 3 a 10, preferiblemente 3 a 6, de modo particular preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono. Opcionalmente, los grupos iónicos pueden estar presentes también en forma latente, como por ejemplo en anhídrido maleico, en el que la funcionalidad ácido está presente en la forma de un grupo anhídrido.

Se prefieren ácido (met)acrílico, ácido crotónico o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, de modo particular preferiblemente ácido metacrílico y ácido acrílico, o también mezclas de ellos.

En esta memoria el ácido (met)acríl(ico) representa metacrilo y acrilo y ácido metacrílico y ácido acrílico.

50 Los compuestos A3) son elegidos de entre el grupo consistente en 2-(2-oxo-imidazolidin-1 -il)-etil ésteres de ácido

(met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato (AAEMA), diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellos.

5 Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una dispersión de polimerizado, en el que se ejecuta por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, que comprende las etapas:

1) preparación de un polimerizado A disperso en agua, en medio acuoso mediante una polimerización por radicales de una primera composición, en la que la primera composición comprende

A1) por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

10 A3) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etiléster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietilacrilato, acetoacetoxipropilmetacrilato, acetoacetoxibutilmetacrilato, 2-(acetoacetoxi)etilmetacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida, o mezclas de ellos, y

A4) por lo menos un regulador de peso molecular, y

15 B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

2) mezcla del polimerizado A preparado bajo 1) con una base,

3) preparación de un polimerizado B mediante polimerización por radicales de una segunda composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), en la que la segunda composición comprende

A1) por lo menos un (ciclo) alquiléster de ácido (met)acrílico, y

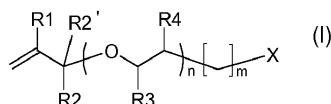
20 B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.

Como monómeros pueden usarse los compuestos mencionados previamente bajo A1) a A3).

Se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una dispersión de polimerizado, en el que el por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable es elegido de entre el grupo consistente en

(1) un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)

25



con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

30 R2, R2' = H o R2 y R2' = O

R3: H o alquilo,

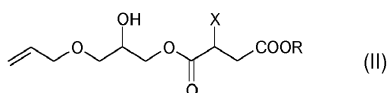
R4: H o OH,

X: SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,

m: 0 o 1

35 n: un número entero entre 1 y 1.000; preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50;

(2) un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)

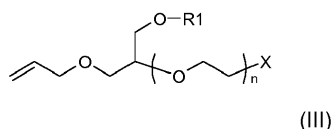


con estos significados

X: SO_3^- , PO_4^{2-} o SO_4^- ;

R: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo;

5 (3) un compuesto de la fórmula (III)



con estos significados

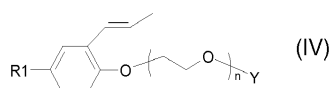
10 R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

X: SO_4^- , SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ;

n: un número entero entre 1 y 1.000; preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50;

(4) un compuesto de la fórmula (IV)

15



con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo, y

Y: SO_3^- , PHO_3^- o PO_3^{2-} ;

20 n: un número entero entre 1 y 1.000; preferiblemente 1 a 500, de modo muy particular preferiblemente 4 a 50;

o mezclas de los compuestos de las fórmulas (I) a (IV).

Los radicales R1, R2, R3, usados preferiblemente X y Y así como m y n fueron mencionados previamente.

Otro objetivo de la invención se refiere a agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene

- 25
- i) al menos una dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención,
 - ii) dado el caso al menos un material (in)orgánico de relleno y/o un pigmento (in)orgánico,
 - iii) dado el caso un aditivo,
 - iv) agua.

30 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es usado preferiblemente en materiales acuosos de pintura. Estos materiales de pintura están presentes por ejemplo en forma de un sistema no pigmentado (laca clara) o un sistema pigmentado. La fracción de los pigmentos puede ser descrita mediante la concentración volumétrica de pigmento (PVK). La PVK describe la relación del volumen de pigmento (V_P) y materiales de relleno (V_F) a la totalidad del volumen, consistente en el volumen de agente aglutinante (V_B), pigmentos y materiales de relleno de una película de recubrimiento seco, en porcentaje: $\text{PVK} = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$. Los materiales de pintura son

35 categorizados en virtud del PVK por ejemplo como sigue:

Color interno alto en llenado, resistente al lavado, blanco/opaco aproximadamente 85

Color interno, resistente a la fricción, blanco/opaco aproximadamente 80

Color semilustroso, sedoso opaco aproximadamente 35

Color semilustroso, brillo sedoso aproximadamente 25

Color de alto lustre aproximadamente 15-25

Color para apariencia externa, blanco aproximadamente 45-55

Laca clara < 5

- 5 Estas dispersiones son usadas preferiblemente en PVK<50, de modo particular preferiblemente PVK<35 y con preferencia aún más fuerte en sistemas de bajo relleno (PVK<23) y lacas claras (PVK<5).

Los materiales de relleno adecuados en sistemas de laca clara son por ejemplo agentes de opacidad, que entonces perjudican fuertemente de modo deseado el brillo. Los agentes de opacidad son por regla general transparentes y pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Los materiales de relleno inorgánicos a base de sílice tienen la máxima idoneidad y son ampliamente obtenibles en el mercado. Son ejemplos la marca Syloid® de W.R. Grace & Company y la marca Acematt® de la compañía Evonik GmbH. Los agentes orgánicos de opacidad son obtenibles por ejemplo de la compañía BYK-Chemie GmbH bajo las marcas Ceraflour® y Ceramat®, de la compañía Deuteron GmbH bajo la marca Deuteron MK®. Otros materiales de relleno adecuados para colores de dispersión son aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En materiales de pintura se prefieren por naturaleza materiales de relleno de partícula fina. Los materiales de relleno pueden ser usados como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica se han probado en particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los materiales brillantes de pintura exhiben por regla general sólo pequeñas cantidades de materiales de relleno de partícula muy fina o no contienen materiales de relleno.

Los materiales de relleno de partícula fina pueden ser usados también para elevar el poder de cobertura y/o para ahorrar pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cobertura, el matiz de color y la profundidad de color, se usan preferiblemente mezclas de pigmentos de color y materiales de relleno.

Los pigmentos adecuados por ejemplo pigmentos inorgánicos blancos como dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, Lithopone (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, negro de humo, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. aparte de los pigmentos inorgánicos, las dispersiones de color de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos orgánicos de color, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón Van Dyke, rojo toluidina, rojo para, amarillo Hansa, índigo, colorantes azo, anthraquinoides y colores indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, -ftalocianina, -isoindolinona y de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, como las dispersiones Ropaque® y AQACell®. Además son adecuadas las marcas Luconyl® de la compañía BASF SE, como por ejemplo el amarillo Luconyl®, marrón Luconyl® y rojo Luconyl®, en particular las variantes transparentes.

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, también denominado material acuoso de pintura, puede contener, aparte de la dispersión de polimerizado, dado el caso polímeros adicionales que forman película, pigmentos y otros aditivos.

Entre los aditivos comunes (agentes auxiliares) se cuentan agentes humectantes o de dispersión, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y de amonio de ácido acrílico o copolímero de anhídrido maleico, polifosfonatos, como sal de sodio de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, así como sal de sodio de ácido naftaleno sulfónico, en particular sus sales de sodio.

Son aditivos importantes los agentes auxiliares que forman película, los espesantes y antiespumantes. Los agentes auxiliares adecuados que forman película son por ejemplo Texanol® de la compañía Eastman Chemicals y los glicoléteres y -ésteres por ejemplo obtenibles en el comercio de BASF SE, bajo los nombres Solvenon® y Lusolvan®, y de Dow bajo el nombre comercial Dowanol®. La cantidad es preferiblemente < 10 % en peso y de modo particular preferiblemente < 5 % en peso sobre la totalidad de la formulación. También es posible formular completamente sin solvente.

Otros aditivos adecuados son agentes de fluidez, antiespumantes, biocidas y espesantes. Los espesantes adecuados son por ejemplo espesantes de asociación, como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante es preferiblemente menor a 2,5 % en peso, de modo particular preferiblemente menor a 1,5 % en peso de espesante, referida al contenido de sólidos del material de pintura. En "water-based acrylates for decorative coatings" de los autores M. Schwartz y R. Baumstark, ISBN 3-87870-726-6 se describen detalladamente otras

indicaciones de formulación de pintura en madera.

Otro objetivo de la presente invención es el uso de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención en masas para recubrimiento.

5 Otro objetivo de la presente invención es el uso de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención para materiales de pintura.

10 La fabricación de los materiales de pintura de acuerdo con la invención ocurre de manera conocida mediante mezcla de los componentes en dispositivos de mezcla comunes para ello. Ha probado ser eficaz la preparación de una pasta o dispersión acuosa, a partir de los pigmentos, agua y dado el caso los aditivos, y justo a continuación la mezcla del aglutinante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa del polímero, con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

El material de pintura de acuerdo con la invención puede ser aplicado sobre el sustrato de manera usual, por ejemplo mediante aplicación con brocha, atomización, inmersión, aplicación con rodillos, aplicación con rasqueta.

15 Los materiales de pintura de acuerdo con la invención se distinguen por la manipulación simple y buenas propiedades de procesamiento. Los materiales de pintura son bajos en emisiones. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo y buena resistencia al bloqueo, una buena capacidad de recubrimiento y en la aplicación muestran una buena fluidez. El equipo de trabajo usado se deja limpiar fácilmente con agua.

Todas las formas de realización citadas previamente y formas de realización preferidas pueden ser combinadas una con otra libremente, en tanto el contexto no diga lo contrario manera explícita.

20 En particular la expresión "que comprende", o la expresión "comprende" incluye las expresiones "consistente en" o "que consiste en".

Mediante la figura 1 se ilustran otras ventajas y acondicionamientos ventajosos de los objetivos de acuerdo con la invención y se aclaran en la siguiente descripción. Al respecto, debe observarse que el dibujo tiene sólo carácter descriptivo y no está pensado para limitar en ninguna forma la invención. Muestra:

25 Figura 1: Despliegues húmedos sobre una lámina Leneta de la formulación de acuerdo con la invención.

30 La figura 1 muestra cinco diferentes despliegues húmedos sobre una lámina Laneta de la formulación de acuerdo con la invención, que contiene espesante de acrilato y las dispersiones B1 a B3 de polimerizado de acuerdo con la invención, en comparación con los aglutinantes del documento WO 2012/130712-A1 (VB1 y VB2). Se reconoce que la formulación a base de la dispersión de polimerizado de acuerdo con la invención exhibe transparencia en húmedo.

La invención es ilustrada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 (B1)

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

732,6 g Agua desionizada y

18,5 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

35 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

40 Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

196,1 g	Agua desionizada
6,2 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)
45,5 g	Ácido metacrílico
18,2 g	Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato
300,3 g	Metilmetacrilato
45,5 g	n-butilacrilato
227,5 g	Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y
22,8 g	2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
--------	--

5

Adición 4 (mezcla homogénea de):

396,1 g	Agua desionizada
10,6 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)
280,0 g	n-butilacrilato
343,0 g	Metilmetacrilato y
322,0 g	2-etilhexilacrilato

Adición 5:

9,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
-------	--

10 Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g	Agua desionizada y
	(Cont.)
0,7 g	Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g de agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

15 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

Los 3.430,4 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,6 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio

ponderado de diámetro de partícula de 41 nm (medido por HDC).

Ejemplo 2 (B2)

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

732,6 g Agua desionizada y

18,5 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

5 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

196,1 g Agua desionizada

6,2 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

45,5 g Ácido metacrílico

18,2 g Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato

300,3 g Metilmetacrilato

45,5 g n-butilacrilato

227,5 g Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y

21,0 g 2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

15

Adición 4 (mezcla homogénea de):

396,1 g Agua desionizada

10,6 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

280,0 g n-butilacrilato

7,0 g Alilmetacrilato

336,0 g Metilmetacrilato y

322,0 g 2-etilhexilacrilato

Adición 5:

9,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g Agua desionizada y

0,7 g Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

- 5 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

- 10 Los 3.425,9 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,5 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 40 nm (medido por HDC).

Ejemplo 3 (B3)

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

732,6 g	Agua desionizada y
18,5 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

- 15 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la
- 20 cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

(Cont.)

196,1 g Agua desionizada

6,2 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

45,5 g Ácido metacrílico

28,0 g Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato

290,5 g Metilmetacrilato

45,5 g n-butilacrilato

227,5 g Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y

21,0 g 2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 4 (mezcla homogénea de):

396,1 g Agua desionizada

10,6 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

280,0 g n-butilacrilato

343,0 g Metilmetacrilato y

322,0 g 2-etilhexilacrilato

Adición 5:

9,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g Agua desionizada y

0,7 g Peroxodisulfato de sodio

- 5 Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

- 10 Los 3.425,9 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,5 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 40 nm (medido por HDC).

Ejemplo 1 comparativo (VB1)

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

289,6 g Agua desionizada y

32,0 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

- 20 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se dosificó en un periodo de 40 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, después se añadieron 0,8 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 3 y se dosificó continuamente en un periodo de 90 minutos con corriente constante de cantidad. 45 minutos después del inicio de la Adición 3 se añadieron 0,8 de g una solución de amoníaco al 25 % en peso.

Adición 1 (solución homogénea de):

31,9 g	Agua desionizada y
2,4 g	Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

60,1 g	Agua desionizada
4,0 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
7,2 g	Ácido metacrílico
54,0 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
18,0 g	Estireno
101,6 g	Metilmetacrilato
21,0 g	n-butilacrilato
9,7 g	Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato
72,0 g	Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y
2,9 g	2-etilhexiltioglicolato

Adición 3 (mezcla homogénea de):

175,3 g	Agua desionizada
8,0 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
288,0 g	n-butilacrilato
60,0 g	n-butilmetacrilato y
72,0 g	Metilmetacrilato

5 Después de terminar la Adición 3 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 90 minutos a 80 °C. Entonces se añadieron 2,5 g de una solución de amoníaco al 25 % en peso y se incorporó agitando por 15 minutos.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A una temperatura inferior a 40 °C se añadieron 60 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

10 Los 1.373,8 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 43,6 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 67 nm.

Ejemplo 2 comparativo (VB2)

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

701,3 g	Agua desionizada y
30,8 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

15 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por

2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se dosificó en un periodo de 40 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadieron 1,9 g de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 3 y se dosificó continuamente en un periodo de 90 minutos con flujo constante de cantidad. 45 minutos después del inicio de la Adición 3 se añadieron 1,9 g una solución de amoníaco al 25 % en peso, y se inició la Adición 4 y se dosificó de modo paralelo a la cantidad restante de la Adición 3 con flujo constante de cantidad.

Adición 1 (solución homogénea de):

65,1 g	Agua desionizada y
4,9 g	Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

140,1 g	Agua desionizada
9,3 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
16,8 g	Ácido metacrílico
126,0 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
42,0 g	Estireno
237,2 g	Metilmetacrilato
49,0 g	n-butilacrilato
22,5 g	Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato
168,0 g	Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y
11,2 g	2-etilhexiltioglicolato

Adición 3 (mezcla homogénea de):

404,0 g	Agua desionizada
9,3 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
315,0 g	n-butilacrilato
266,0 g	2-etilhexilacrilato
140,0 g	n-butilmetacrilato y
	(Cont.)
259,0 g	Metilmetacrilato

10 Adición 4 (solución homogénea de):

9,3 g	Agua desionizada y
0,7 g	Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 3 y 4 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 90 minutos a 80 °C. Entonces se añadieron 5,9 g de una solución de amoníaco al 25 % en peso y se incorporó agitando por 15 minutos.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A una temperatura inferior a 40 °C se añadieron 140 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

5 Los 3.177,2 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,8 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 77 nm.

Ejemplo 3 comparativo (VB3)

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

721,0 g Agua desionizada y

30,8 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

10 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la
15 cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

191,4 g Agua desionizada

10,3 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

45,5 g Ácido metacrílico

18,2 g Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato

300,3 g Metilmetacrilato

45,5 g n-butilacrilato

227,5 g Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y

22,8 g 2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 4 (mezcla homogénea de):

388,9 g Agua desionizada

17,7 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

280,0 g n-butilacrilato

343,0 g Metilmetacrilato y

322,0 g 2-etilhexilacrilato

Adición 5:

9,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g Agua desionizada y

0,7 g Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

- 5 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

- 10 Los 3.427,7 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,6 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 39 nm (medido por HDC).

Ejemplo 4 comparativo (VB4)

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

728,0 g Agua desionizada y

23,1 g Una solución acuosa al 20 % en peso de isotridecanoletoxilato ¹⁾

- 15 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

- 20 Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

(Cont.)

194,6 g Agua desionizada

7,7 g Una solución acuosa al 20 % en peso de isotridecanoletoxilato ¹⁾

45,5 g Ácido metacrílico

18,2 g Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato

300,3 g Metilmetacrilato

45,5 g n-butilacrilato

227,5 g Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y

22,8 g 2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 4 (mezcla homogénea de):

393,3 g Agua desionizada

13,3 g Una solución acuosa al 20 % en peso de isotridecanoletoxilato ¹⁾

280,0 g n-butilacrilato

343,0 g Metilmetacrilato y

322,0 g 2-etilhexilacrilato

Adición 5:

9,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

5 Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g Agua desionizada y

0,7 g Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

10 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

Los 3.427,6 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,6 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 43 nm (medido por HDC).

1) como Lutensol TO 82 de la compañía BASF SE.

15 Formulaciones

Se formularon tanto barnices como colorantes.

• Se evaluó la transparencia en húmedo de barnices: desplegado con un espesor de capa en húmedo de 300 µm sobre lámina Leneta. Calificación con notas de escuela: 1 = muy bueno, transparente, 5 = muy malo, opaco.

20 • Formación de película blanca: sobre una placa de vidrio se despliega una película del barniz que va a ser probado, con 300 µm de espesor de capa en húmedo. Después de un tiempo de secado 3 días a temperatura ambiente, puede ocurrir ahora la medición. La placa de vidrio es colocada en el vaso de vidrio, que contiene aproximadamente 400ml de H₂O totalmente desmineralizada, y es evaluada visualmente después de 45 minutos. Valoración: 0 = ningún color blanco, 1 = una traza de coloración blanca, 2= ligera coloración blanca, 3= coloración blanca media, 4= fuerte coloración blanca, 5= coloración blanca total.

25 • Absorción de agua: Aplicar los colores que van a ser probados, sobre un sustrato recubierto con teflón. Al respecto, se elige la altura de la rendija de modo que surge un espesor de capa de aproximadamente 400 µm en seco. Después del secado de la película, se desprende ésta del sustrato y se almacena colgando libremente o en soportes

ES 2 772 175 T3

- mínimo 3 días a temperatura ambiente. En cada caso pinchar 3 cuerpos de prueba de 50 x 40 mm y almacenar una vez más por mínimo 4 días a temperatura ambiente, determinar su peso mediante análisis de pesaje y colocar entre las canastas de tela de acero, con ello la película no puede descansar en el fondo ni flotar y es humectada por todos los lados con agua. Después de almacenamiento por 24 horas en la caja de humedecimiento llena con agua desionizada, retirar los especímenes de prueba, secar y de inmediato pesar nuevamente en la balanza analítica.
- 5 Evaluación:

$$\text{Absorción de agua} = \frac{[(\text{peso final WA} - \text{porción pesada})/\text{porción pesada}] \times 100 \%}{}$$

- Absorción capilar de agua tanto en barnices como en colores secos:

–Aparato de prueba: aparato de despliegue de película Erichsen 400 µm 10cm de ancho.

- 10 –Medio de prueba: plancha de madera de pino (30x10x2cm), vaso de 150 ml.

–Ejecución: Se despliegan los colores que van a ser probados con el aparato de despliegue de película Erichsen sobre la plancha de madera de pino. Se seca por lo menos 1 día antes de cortar la plancha en 3 piezas del mismo tamaño (aproximadamente 10x10x2cm) y se seca en total por 7 días. Después del tiempo de secado, se pesan los cuerpos de prueba (valor 0). A continuación se presiona el lado recubierto del cuerpo de prueba sobre la abertura del vaso lleno y se voltea. Ahora el lado no recubierto debería apuntar hacia abajo y el agua que se encuentra en el vaso debería encontrarse en contacto con el lado recubierto del cuerpo de prueba. Después de un tiempo de contacto de 3 días, retirar el agua de los cuerpos de prueba (retirar del vaso y secar) y pesar de nuevo los cuerpos de prueba.

- 15 • Dureza frente al péndulo: Se desplegaron sobre vidrio películas con espesor de capa en húmedo de 300 µm y se secó por 7 días a temperatura ambiente. Se determinó la dureza de acuerdo con EN ISO 1522 (diciembre de 2006).

- Formulación del barniz 1

Agua desionizada		130
Tego Foamex 810	Antiespumantes de la compañía Evonik Industries AG	4
Proglyde DMM	Agente auxiliar de formación de película de la compañía Dow	10
Butildíglicol	Agente auxiliar de formación de película	10
Tinuvin 1130	Agente protector contra la luz de la compañía BASF SE	5
Acematt TS 100	Agente de opacidad de la compañía Evonik Industries AG	10
Amoníaco	Agente neutralizante (25 % en peso)	3
Coatex BR 100	Espesante de la compañía Arkema	1
BYK 348	Agente humectante de la compañía Byk-Chemie GmbH	5
Thixol 53L	Espesante de acrilato de la compañía Arkema Inc.	37
Tego Antifoam 1488	Antiespumante de la compañía Evonik Industries AG	2
Agua desionizada		17
Dispersión	42,5 % en peso	755
Agua desionizada		11
Suma		1.000

- Formulación del barniz 2

Agua desionizada		65
Rheovis HS 1169	Espesante de poliácrlato de la compañía BASF SE	9

ES 2 772 175 T3

Hydropalat WE 3240	Agente humectante de la compañía BASF SE	5
Tego Foamex 810	Antiespumante de la compañía Evonik Industries AG	5
Texanol	Agente auxiliar de formador de película de la compañía Dow	6
Butildiglicol	Agente auxiliar de formador de película	18
Tinuvin 1130	Agente protector contra la luz de la compañía BASF SE	5
Talc HCIT Extra	Agente de opacidad de la compañía R2 Group, Dinamarca	10
Amoníaco	Agente neutralizante (al 25 % en peso)	2
Rheovis PU 1190	Espesante de la compañía BASF SE	2,5
Agua desionizada		65
Dispersión	42,5 % en peso	755
Tego Antifoam 1488	Antiespumante de la compañía Evonik Industries AG	2
Agua desionizada		50,5
Suma		1.000

Formulación del colorante

Agua desionizada		100
Tego Foamex 810	Antiespumante de la compañía Evonik Industries AG	4
Dispex CX 4231	Agente dispersante de la compañía BASF SE	10
Texanol	Agente auxiliar de formación de película de la compañía Eastman	5
Etilendiglicol		20
Amoníaco	Agente neutralizante (25 % en peso)	2
Tiona 595	Dióxido de titanio de la compañía Millenium Chemicals	182
Microtalc IT Extra	Silicato de magnesio de la compañía Mondo Minerals B.V.	27
Acematt OK 500	Agente de opacidad de la compañía Evonik Industries AG	6
Thixol 53 L (3:1)	Espesante de acrilato de la compañía Arkema Inc.	5
Tego Foamex 1488	Antiespumantes de la compañía Evonik Industries AG	2
Dispersión	42,5 % en peso	570
Thixol 53 L (3:1)	Espesante de acrilato de la compañía Arkema Inc.	27
Amoníaco	Agente neutralizante (25 % en peso)	1
Agua desionizada		39
Suma		1.000

• Resultados de medición de los ensayos

		B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3	VB4
--	--	-----------	-----------	-----------	------------	------------	------------	------------

		B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3	VB4
Barniz 1	Transparencia en húmedo (nota de escuela)	1	1	1	4	5		
	Absorción capilar de agua (g/m ² x3d)	280	275	275	318	233		
	Dureza frente al péndulo (s)	52	52	52	41	43		
Barniz 2	Transparencia en húmedo (nota de escuela)	1					2	4
	Formación de película blanca después de 1 hora (nota de escuela)	2					2 - 3	3 - 4
	Absorción de agua (24 hrs.) (%)	16,0					18,3	17,7
	Dureza frente al péndulo (s)	49					52	46
Color	Absorción capilar de agua (g/m ² x3d)	203	198	198	250	210		
	Dureza frente al péndulo (s)	57	50	59	42	48		

Ejemplo 4 (B4)

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

732,6 g Agua desionizada y

18,5 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

- 5 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

(Cont.)

196,1 g Agua desionizada

6,2 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

45,5 g Ácido metacrílico

ES 2 772 175 T3

18,2 g	Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato
300,3 g	Metilmetacrilato
45,5 g	n-butilacrilato
227,5 g	Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y
21,0 g	2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
--------	--

Adición 4 (mezcla homogénea de):

396,1 g	Agua desionizada
10,6 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)
658,0 g	n-butilacrilato
280,0 g	Metilmetacrilato y
7,0 g	Alilmetacrilato

Adición 5:

9,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
-------	--

5

Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g	Agua desionizada y
0,7 g	Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

10 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

Los 3.425,9 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,3 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 42 nm (medido por HDC).

15 **Ejemplo 5 comparativo - Adeka Reasoap sólo en el recipiente y Adición 2**

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

732,6 g	Agua desionizada y
18,5 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

20 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando

por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g	Agua desionizada y
4,2 g	Peroxodisulfato de sodio

5 Adición 2 (mezcla homogénea de):

196,1 g	Agua desionizada
6,2 g	Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)
45,5 g	Ácido metacrílico
18,2 g	Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmacrilato en metilmetacrilato
300,3 g	Metilmetacrilato
45,5 g	n-butilacrilato
227,5 g	Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y
21,0 g	2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
--------	--

Adición 4 (mezcla homogénea de):

387,0 g	Agua desionizada
17,7 g	Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
658,0 g	n-butilacrilato
280,0 g	Metilmetacrilato y
7,0 g	Alilmetacrilato

Adición 5:

9,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
-------	--

10 Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g	Agua desionizada y
	(Cont.)
0,7 g	Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura

ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

5 Los 3.425,8 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,5 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 47 nm (medido por HDC).

Ejemplo 6 comparativo - Adeka Reasoap sólo en la Adición 4 (VB6)

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

719,6 g Agua desionizada y

30,8 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

10 y bajo agitación se calentó a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadió la totalidad de la Adición 1 y se agitó por 2 minutos. Después de ello se inició la Adición 2 y se la dosificó en un periodo de 45 minutos. Una vez terminada la Adición 2 se realizó polimerización adicional por 10 minutos, entonces se añadió la Adición 3 y se incorporó agitando por 10 minutos. A continuación se inició la Adición 4. Después de haber dosificado el 50 % de esta Adición en 45 minutos, se detuvo ésta, se agregó la Adición 5 y se incorporó agitando por 10 minutos. Entonces se dosificó la cantidad restante de la Adición 4 y paralelamente a ella se dosificó la Adición 6 en un periodo de 45 minutos.

15 Adición 1 (solución homogénea de):

55,8 g Agua desionizada y

4,2 g Peroxodisulfato de sodio

Adición 2 (mezcla homogénea de):

192,1 g Agua desionizada

10,3 g Una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio

45,5 g Ácido metacrílico

18,2 g Una solución al 25 % en peso de ureidoetilmetacrilato en metilmetacrilato

300,3 g Metilmetacrilato

45,5 g n-butilacrilato

227,5 g Una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida y

21,0 g 2-etilhexiltioglicolato

Adición 3:

27,0 g Una solución de amoníaco al 25 % en peso

Adición 4 (mezcla homogénea de):

(Cont.)

396,1 g Agua desionizada

10,6 g Adeka Reasoap SR-1025 (solución acuosa al 25 % en peso)

658,0 g	n-butilacrilato
280,0 g	Metilmetacrilato y
7,0 g	Alilmetacrilato

Adición 5:

9,0 g	Una solución de amoníaco al 25 % en peso
-------	--

Adición 6 (solución homogénea de):

9,3 g	Agua desionizada y
0,7 g	Peroxodisulfato de sodio

Después de terminar las adiciones 4 y 6 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización aún por 30 minutos a 80 °C; entonces se añadieron 167,2 g agua desionizada y en un periodo de 90 minutos se agitó a 80 °C.

- 5 A continuación se enfrió a temperatura ambiente la dispersión acuosa de polimerizado obtenida. A temperatura ambiente se añadieron aun 189,6 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico. Para concluir, se filtró la dispersión sobre un filtro de 125 µm.

- 10 Los 3.425,3 g obtenidos de la dispersión acuosa de polimerizado exhibían un contenido de sólidos de 42,4 % en peso. La MFT fue de ≤ 0 °C. La dispersión acuosa de polimerizado diluida con agua desionizada tiene un promedio ponderado de diámetro de partícula de 46 nm (medido por HDC).

Formulación del barniz

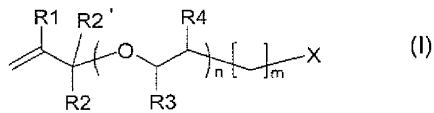
Agua desionizada		110
Tego Foamex 810	Antiespumantes de la compañía Evonik Industries AG	4
Butildiglicol	Agente auxiliar de formación de película	27
Tinuvin 1130	Agente protector contra la luz de la compañía BASF SE	5
Hydopalat WE 3240	Agente humectante de la compañía BASF SE	2
Tego Airex 902W	Antiespumante de la compañía Evonik Industries AG	3
Amoníaco	Agente neutralizante (25 % en peso)	2
Acematt TS 100	Agente de opacidad de la compañía Evonik Industries AG	12,5
Deuteron MK	Agente de opacidad de la compañía Deuteron GmbH	12,5
Rheovis PU 1190	Espesante de la compañía BASF SE	11,5
Agua desionizada		20
Dispersión	42,5 % en peso	755
Agua desionizada		35,5
Suma		1.000

Resultados de medición de los ensayos

		B4	VB5	VB6
Barniz	Formación de película blanca después de 1 hora (nota de escuela)	3	3 - 4	3 - 4
	Absorción capilar de agua (g/m ² x3d)	86	99	118
	Dureza frente al péndulo (s)	38	38	35

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de polimerizado, obtenible mediante por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, en la que
- 5 1) se prepara un polimerizado A mediante una polimerización por radicales de una 1ª composición, que comprende
- A) por lo menos un monómero,
- B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,
- 10 2) al polimerizado A preparado bajo 1) se añade una base, en donde el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa y los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa, está en el intervalo de 70 °C a 125 °C,
- 3) se prepara un polimerizado B mediante polimerización por radicales de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), que comprende
- A) por lo menos un monómero,
- 15 B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en el que los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa, está en el intervalo de 0 °C a -80 °C,
- en donde para la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular.
- 20 2. Dispersión de polimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que se prepara un polimerizado A en medio acuoso, mediante una polimerización en emulsión por radicales.
3. Dispersión de polimerizado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la dispersión de polimerizado contiene aun un aditivo de reticulación.
4. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polimerizado A está disperso en agua.
- 25 5. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la 1ª composición comprende
- A1) por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,
- A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,
- 30 A3) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilo éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellas y
- A4) por lo menos un regulador de peso molecular, y
- B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.
- 35 6. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la 2ª composición comprende
- A1) por lo menos un (ciclo)alquil éster de ácido (met)acrílico y/o un compuesto vinilaromático, y
- B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.
- 40 7. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable es elegido de entre el grupo consistente en
- (1) un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

5 R2, R2' = H o R2 y R2' = O,

R3: H o alquilo,

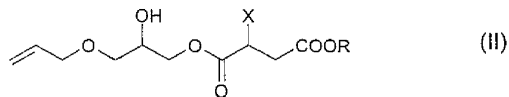
R4: H u OH,

X: SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,

m: 0 o 1,

10 n: un número entero entre 0 y 1.000;

(2) un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)

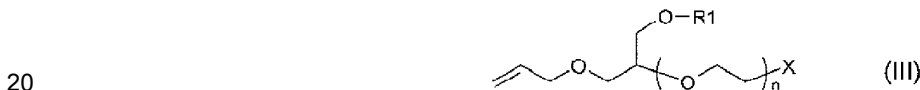


15 con estos significados

X: SO_3^- , PO_4^{2-} o SO_4^- ,

R: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiaril;

(3) un compuesto de la fórmula (III)



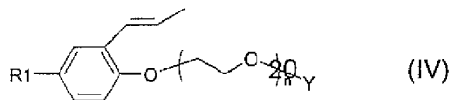
con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

X: SO_4^- , SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,

25 n: un número entero entre 0 y 1.000;

(4) un compuesto de la fórmula (IV)



30 con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo, y

Y: SO_3^- , PHO_3^- o PO_3^{2-} ,

n: un número entero entre 0 y 1.000;

o mezclas de los compuestos de las fórmulas (I) a (IV).

8. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el tamaño de partícula del polimerizado A y/o del polimerizado B está en un intervalo de 1 nm a 100 nm.

5 9. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la 1ª composición comprende

A1) 40-94 % en peso de por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) 1-15 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

10 A3) 5-45 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi)etilmacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellas,

refiriéndose los datos de cantidades de A1) a A3) en cada caso al 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

15 10. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la 1ª composición comprende

A1) 40-93,9 % en peso de por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) 1-15 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

20 A3) 5-20 % en peso de por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etil éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellos,

A4) 0-5 % en peso de por lo menos un regulador de peso molecular, y

B) 0,05-5 % en peso de por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

25 refiriéndose los datos de cantidades de A1) a B) en cada caso al 100 % en peso de los monómeros que van a ser polimerizados en la 1ª composición.

11. Dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la dispersión de polimerizado está libre de emulsificantes no polimerizables.

12. Procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que

30 se ejecuta por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas, que comprende las etapas de:

1) preparación de un polimerizado A mediante una polimerización por radicales de una 1ª composición, que comprende

A) por lo menos un monómero,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

35 2) mezcla del polimerizado A preparado bajo 1) con una base, en donde el promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de la polimerización de la primera etapa está entre 5 y 25 kDa y los monómeros de la polimerización de la primera etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la primera etapa está en el intervalo de 70 °C a 125 °C,

40 3) preparación de un polimerizado B mediante polimerización por radicales de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), que comprende

A) por lo menos un monómero hidrofílico y/o hidrófobo,

B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable, en donde los monómeros de la polimerización de la segunda etapa son elegidos de modo que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa está en el intervalo de 0 °C a -80 °C,

en donde para la polimerización de la primera etapa se usa por lo menos un regulador de peso molecular.

13. Procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que

se lleva a cabo por lo menos una polimerización en emulsión de dos etapas,

5 que comprende las etapas de:

1) preparación de un polimerizado A disperso en agua, en medio acuoso mediante una polimerización por radicales a partir de una 1ª composición, en la que la 1ª composición comprende

A1) por lo menos un (ciclo)alquiléster de ácido (met)acrílico,

A2) por lo menos un ácido carboxílico con insaturación α,β etilénica,

10 A3) por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etil éster de ácido (met)acrílico, 2-ureidoetil(met)acrilato (UMA), acetoacetoxietilacrilato, acetoacetoxipropilmetacrilato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2-(acetoacetoxi) etil metacrilato, diacetonaacrilamida (DAAM), diacetonaacrilamida o mezclas de ellos, y

A4) por lo menos un regulador de peso molecular, y

15 B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable,

2) mezcla del polimerizado A preparado bajo 1) con una base,

3) preparación de un polimerizado B mediante polimerización por radicales a partir de una 2ª composición en presencia del polimerizado A tratado bajo 2), en donde la 2ª composición comprende

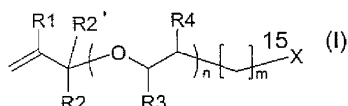
A1) por lo menos un (ciclo)éster de ácido (met)acrílico, y

20 B) por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable.

14. Procedimiento para la preparación de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el por lo menos un emulsificante aniónico copolimerizable es elegido de entre el grupo consistente en

(1) un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)

25



con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

30 R2, R2' = H o R2 y R2' = O,

R3: H o alquilo,

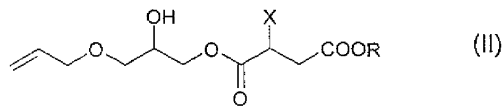
R4: H u OH,

X: SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,

m: 0 o 1,

35 n: un número entero entre 0 y 1.000;

(2) un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)

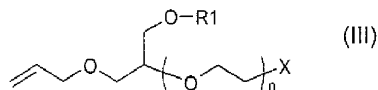


con estos significados

X: SO_3^- , PO_4^{2-} o SO_4^- ,

5 R: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiaril;

(3) un compuesto de la fórmula (III)



10 con estos significados

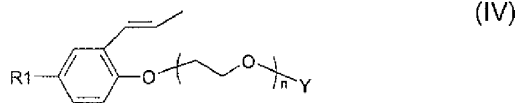
R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo,

X: SO_4^- , SO_3^- , HPO_4^- , PO_4^{2-} o COO^- ,

n: un número entero entre 0 y 1.000;

(4) un compuesto de la fórmula (IV)

15



con estos significados

R1: H, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo o alcoxiarilo, y

20 Y: SO_3^- , PHO_3^- o PO_3^{2-} ,

n: un número entero entre 0 y 1.000;

o mezclas de los compuestos de las fórmulas (I) a (IV).

15. Agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene

i) al menos una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11,

25 ii) dado el caso al menos una carga (in)orgánica y/o un pigmento (in)orgánico,

iii) dado el caso un aditivo,

iv) agua.

16. Uso de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para masas de recubrimiento.

30 17. Uso de una dispersión de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para materiales de pintura.

Fig. 1

VB1

B1

B2

B3

VB2

