



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 409**

51 Int. Cl.:

C08J 3/02 (2006.01)

C08J 3/07 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99948276 .3**

86 Fecha de presentación : **15.09.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1086163**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2001**

54 Título: **Dispersiones con base acuosa para sustratos poliolefínicos.**

30 Prioridad: **25.09.1998 US 161145**
25.09.1998 US 160843
15.03.1999 US 268279

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **EASTMAN CHEMICAL COMPANY**
100 North Eastman Road
Kingsport, Tennessee 37660, US

72 Inventor/es: **O'Callaghan, Kevin, Jude;**
Riddick, Wayne, Taylor;
Coad, Michael Davis y
Will, Martin, Joseph, II

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Dispersiones con base acuosa para sustratos poliolefinicos.

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas estables de polímeros que se han de usar para revestir sustratos poliolefinicos no tratados. Más particularmente, las dispersiones acuosas de polímero de poliolefina clorada (CPO) modificada con acrílico se preparan formando una sal del polímero en un disolvente orgánico hidrófilo y eliminando el disolvente orgánico hidrófilo de la mezcla de agua y el disolvente orgánico hidrófilo.

10 Antecedentes de la invención

El uso de resinas de poliolefinas tales como polipropileno se ha extendido debido a sus deseables propiedades físicas y a su precio relativamente bajo. Los materiales poliolefinicos se usan extensamente en la industria del auto-
móvil para la fabricación de diversas partes internas y externas del automóvil, tales como parachoques, soportes de
15 espejos laterales, paneles interiores y manijas de puertas. A menudo es deseable aplicar un revestimiento al sustrato de poliolefina para conseguir, por ejemplo, un revestimiento protector y/o decorativo.

El revestimiento de sustratos de poliolefina no tratados generalmente es difícil debido a la pobre adhesión de los revestimientos a estos tipos de sustratos. El polipropileno posee una baja tensión superficial y baja polaridad. Por
20 lo tanto, es difícil asegurar que un revestimiento aplicado se adherirá eficazmente a la superficie de un sustrato de polipropileno.

Los dos caminos para obtener adhesión a los sustratos poliolefinicos son a través de modificaciones del sustrato o a través del uso de materiales que promueven la adhesión. El pretratamiento del sustrato normalmente implica oxidar la
25 superficie por métodos tales como tratamiento a la llama, plasma de gas, descarga en corona, radiación UV o medios químicos. Estos procedimientos normalmente presentan problemas de uniformidad en el tratamiento o pueden afectar adversamente al sustrato por aumento de la rugosidad superficial o por sobrecalentamiento. Las poliolefinas cloradas se han usado como activadores de la adhesión. Se piensa que se adhieren al sustrato mediante fuerzas dispersivas. Los cloros potencian la solubilidad en diversos disolventes así como promueven la adhesión del agente de imprimación al
30 revestimiento superior mediante interacciones polares.

La preocupación medioambiental sobre el uso de disolventes orgánicos se ha vuelto cada vez más importante en la industria del revestimiento. Esta preocupación no sólo se extiende a la conservación del medio ambiente por su propio interés, sino que se extiende a la seguridad pública así como a las condiciones tanto de vida como de trabajo.
35 Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles como consecuencia de las composiciones de revestimiento que se aplican y se usan por la industria y por el consumo público a menudo no sólo son desagradables sino que también contribuyen a la niebla fotoquímica. Los gobiernos han establecido reglamentos que se manifiestan en directivas con relación a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) que se pueden liberar a la atmósfera. La Agencia de Protección Medioambiental (EPA) de EE.UU. estableció directivas limitando la cantidad de COVs que se liberan a la atmósfera,
40 estando tales directivas programadas para aprobación o habiendo sido aprobadas por varios estados de los Estados Unidos. Las directivas referentes a COVs, tales como las de la EPA, y los temas medioambientales son particularmente pertinentes para la industria de la pintura y del revestimiento, que usan disolventes orgánicos que se emiten a la atmósfera.

Se han desarrollado composiciones de poliolefinas cloradas al agua que son útiles como agentes de imprimación para revestir sustratos de polipropileno. Estos tipos de composiciones normalmente requieren la formación de emul-
siones de CPO. Estas emulsiones típicamente incluyen CPO derivadas con ácido maleico, agente tensioactivo, amina, agua, y en algún caso co-disolvente. El documento EP 774.500 describe una mezcla de una de estas emulsiones con
45 una resina acrílica y un agente reticulante capaz de reaccionar con la resina acrílica para proporcionar un sistema de revestimiento al agua para polipropileno no tratado. Este sistema es una mezcla y contiene cantidades significativas de agente tensioactivo.

La patente de EE.UU. número 5.637.409 describe una composición de revestimiento acuosa que comprende una mezcla de agente tensioactivo, CPO, monómeros, disolvente, amina, y agua. Esta dispersión se mezcla con el iniciador
55 y después se aplica al sustrato. Después tiene lugar la polimerización de los monómeros. Esta técnica es en efecto un sistema de dos componentes que contiene el olor indeseable y las precauciones necesarias asociadas con el manejo de los monómeros. Este tipo de sistema hace difícil la producción de una película homogénea exenta de defectos.

El documento US 5.349.022 describe un método para fabricar una emulsión polimerizando (A) una poliolefina clorada; (B) un monómero de (met)acrilato en el que el componente (A) es soluble; y (C) un oligómero (met)acrílico.
60 El procedimiento de polimerización en suspensión se lleva a cabo en un medio acuoso.

El documento US 5.559.181 describe una composición de resina de látex clorosulfonada auto-estabilizada. La composición comprende una suspensión acuosa de una sal de un copolímero clorosulfonado de una alfa-olefina. El
65 número de grupos cloruro de sulfonilo presentes en el polímero clorosulfonado se controla de manera que el polímero comprende 1,5-10% en peso de azufre.

Compendio de la invención

La presente invención se dirige a dispersiones acuosas estables de una poliolefina clorada modificada con acrílico y a un procedimiento para su preparación. Las dispersiones acuosas de la poliolefina clorada modificada con acrílico son efectivas para usar como revestimientos en sustratos poliolefínicos tratados y no tratados. Las dispersiones acuosas de la invención tienen menos de aproximadamente 10 por ciento en peso de disolvente orgánico, al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos, y preferiblemente una viscosidad de menos que 10 poise a temperatura aproximadamente ambiente. Las dispersiones acuosas de la invención son efectivas para proporcionar un revestimiento con una adhesión de al menos 4B determinado según el método ASTM D3359.

Según un primer aspecto de la presente invención, los autores proporcionan una dispersión acuosa de polímero que comprende una sal de polímero neutralizado en agua, en la que el polímero es una poliolefina clorada modificada con acrílico que tiene grupos ionizables seleccionados entre $-\text{COOH}$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2$, y sus mezclas, teniendo la poliolefina clorada modificada con acrílico un índice de acidez de 10-250, teniendo la dispersión menos de 10 por ciento en peso de disolvente orgánico y al menos 10 por ciento en peso de sólidos, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a los sustratos poliolefínicos de al menos 4B.

Según un segundo aspecto de la presente invención, los autores proporcionan una dispersión acuosa de polímero de un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico para usar como un revestimiento para un sustrato de poliolefina, obteniéndose la dispersión mediante las etapas de:

formar un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico en un disolvente orgánico, teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico suficientes grupos ionizables seleccionados entre $-\text{COOH}$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2$ y sus mezclas, para proporcionar al polímero un índice de acidez de al menos 10, teniendo el polímero de poliolefina clorada un contenido de cloro de 15 a 35 por ciento en peso, sobre la base del peso de polímero sólido, y un peso molecular promedio ponderal de 1.000 a 200.000, teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico una solubilidad en el disolvente orgánico de al menos 25 por ciento en peso a las temperaturas de proceso;

neutralizar al menos 30 por ciento en peso de los grupos ionizables del polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico con una cantidad de agente neutralizante efectiva para formar una disolución de polímero neutralizado;

mezclar la disolución de polímero neutralizado con agua para formar una mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico, y agua; y

retirar el disolvente orgánico de la mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico y agua para formar una dispersión de sal de polímero neutralizado en agua, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a sustratos poliolefínicos de al menos 4B.

Según un tercer aspecto de la invención, los autores proporcionan un método para formar una dispersión acuosa de una poliolefina clorada modificada con acrílico, comprendiendo el método:

formar un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico en un disolvente orgánico, teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico suficientes grupos ionizables seleccionados entre $-\text{COOH}$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2$ y sus mezclas, para proporcionar al polímero un índice de acidez de al menos 10, teniendo el polímero de poliolefina clorada un contenido de cloro de 15 a 35 por ciento en peso, sobre la base del peso de polímero sólido, y un peso molecular promedio ponderal de 1.000 a 200.000, siendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico soluble en el disolvente orgánico a temperatura ambiente;

neutralizar los grupos ionizables del polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico con una cantidad de agente neutralizante efectiva para formar una disolución de polímero neutralizado;

mezclar la disolución de polímero neutralizado con agua para formar una mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico, y agua; y

retirar el disolvente orgánico de la mezcla a una temperatura y presión efectivas para formar una dispersión que tiene menos de 10 por ciento en peso de disolvente orgánico, al menos 10 por ciento en peso de sólidos, y una viscosidad menor que 10 poise a temperatura ambiente, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a sustratos poliolefínicos de al menos 4B.

En un aspecto importante de la invención, una poliolefina clorada que tiene un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 1.000 se modifica por injerto con un acrílico. Un polímero acrílico pre-formado se puede injertar en la poliolefina clorada, o los monómeros acrílicos se pueden injertar y polimerizar en la poliolefina clorada. En un aspecto importante de la invención, el acrílico injertado en la poliolefina clorada, tanto si es un polímero acrílico preformado injertado en la poliolefina clorada como si es el resultado del injerto y polimerización de los monómeros acrílicos en la poliolefina clorada, tiene un peso molecular promedio ponderal de al menos aproximadamente 2.000. El acrílico proporciona a la poliolefina clorada modificada con acrílico grupos ionizables efectivos para permitir que la poliolefina clorada modificada con acrílico forme una dispersión acuosa estable.

De acuerdo con el procedimiento de dispersión de la invención, un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico se sintetiza en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico hidrófilo, un disolvente orgánico hidrófobo, o una mezcla de disolvente orgánico hidrófobo y disolvente orgánico hidrófilo. En un aspecto importante de la invención, el disolvente orgánico es un disolvente orgánico hidrófilo y el disolvente hidrófilo tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso, a las temperaturas de proceso, sobre la base del peso de la mezcla de disolvente y agua. El polímero que se forma en el disolvente orgánico tiene un índice de acidez de al menos aproximadamente 10, y tiene una solubilidad de al menos aproximadamente 25 por ciento en peso en el disolvente orgánico a las temperaturas de proceso, sobre la base del peso de polímero y disolvente.

Después de que el polímero está totalmente disuelto en el disolvente orgánico, el polímero se puede neutralizar añadiendo un agente neutralizante, añadiendo el polímero al agua que ya contiene agente neutralizante, o añadiendo el polímero al agua y después añadiendo agente neutralizante a la mezcla polímero/agua. Dependiendo del tipo de grupos ionizables presentes en el polímero, puede ser importante que el polímero se neutralice antes de mezclarlo con agua, de modo que los grupos ionizables neutralizados dispersables en agua estén en general distribuidos uniformemente por todo el polímero.

En un aspecto importante de la invención, se añade una cantidad de agente neutralizante efectiva para proporcionar una dispersión del polímero después de eliminar el disolvente orgánico. El agente neutralizante puede ser cualquier base formadora de sal compatible con el polímero funcional ionizable, tal como hidróxido sódico o una amina. En un aspecto muy importante, el agente neutralizante es un tipo de amina que incluye amoniaco, trietanol amina, dimetil etanol amina, dietilamina (DEA), trietilamina (TEA), 2-amino-2-metil-1-propanol, y sus mezclas. No es necesario que todos los grupos ionizables en el polímero reaccionen con la base (o se neutralicen).

Después de la formación de la disolución de la sal del polímero en el disolvente orgánico, y de mezclar esa disolución con agua para formar una mezcla de agua/disolvente orgánico/sal de polímero, el disolvente orgánico y posiblemente una parte del agua se eliminan o destilan de la mezcla con una duración, temperatura y presión efectivas para proporcionar una dispersión acuosa que tiene un tamaño de partículas promedio de resina no mayor que aproximadamente 15 micrómetros, en un aspecto importante no mayor que aproximadamente 10 micrómetros, y en un aspecto muy importante no mayor que aproximadamente 5 micrómetros. Adicionalmente, después de eliminar el disolvente orgánico y el agua, la dispersión acuosa tiene una concentración de polímero de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso y una concentración de disolvente orgánico menor que aproximadamente 10 por ciento en peso.

En la etapa final del procedimiento de la invención, el disolvente orgánico se elimina de la mezcla agua/disolvente orgánico/sal de polímero. En un aspecto muy importante de la invención, a 25°C la dispersión resultante tendrá una viscosidad menor que aproximadamente 10 poise.

En otro aspecto de la invención, la temperatura de la operación de evaporación está por debajo de la temperatura a la cual de otra manera podría ocurrir una pérdida sustancial de agente de neutralización. El tamaño de partículas promedio de la resina no excede de más de aproximadamente 15 micrómetros, y en un aspecto importante de la invención, la dispersión tiene un intervalo de tamaños de partículas promedio típico menor que aproximadamente 10 micrómetros. Las dispersiones con tamaños de partículas por encima de aproximadamente 15 micrómetros no tienen estabilidad aceptable.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

“Vehículo polímero” significa todos los componentes polímeros y resinosos en el revestimiento formulado, es decir, antes de la formación de la película, incluyendo pero sin limitarse a la sal dispersable en agua de un polímero. El vehículo polímero puede incluir un agente reticulante.

“Agente aglutinante de revestimiento” significa la parte polímera de la película del revestimiento después de que el disolvente se ha evaporado y después de que ha tenido lugar cualquier potencial reticulado.

“Revestimiento formulado” significa el vehículo polímero y disolventes, pigmentos, catalizadores y aditivos que se pueden añadir opcionalmente para otorgar las características de aplicación deseables al revestimiento formulado y las propiedades deseables tales como opacidad y color a la película.

La expresión “medio acuoso” como se usa en la presente memoria significa agua y una mezcla de agua y disolvente orgánico hidrófilo en la cual el contenido de agua es al menos 10% en peso. Ejemplos de disolventes hidrófilos incluyen alcoholes alquílicos tales como isopropanol, metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, butanol secundario, tert-butanol e isobutanol, alcoholes de éteres tales como metil celosolve, etil celosolve, propil celosolve, butil celosolve, metil carbitol y etil carbitol, ésteres de éteres tales como acetato de metil celosolve y acetato de etil celosolve, dioxano, dimetilformamida, alcohol de diacetona, metil etil cetona, acetona, tetrahidrofurfuril alcohol, y sus mezclas.

“Grupo ionizable” se refiere a grupos funcionales específicos en el polímero que se pueden disociar para formar especies iónicas, a saber, -COOH, -PO₄H₂, y sus mezclas.

ES 2 296 409 T3

“Agente neutralizante” se refiere a composiciones que se pueden asociar con los grupos ionizables en el polímero para llevar a cabo la dispersión en agua. Ejemplos de agentes neutralizantes útiles en la presente invención incluyen aminas, amoníaco, e hidróxidos de metales incluyendo NaOH y KOH. En un aspecto importante de la invención, los agentes neutralizantes son aminas y/o amoníaco.

“Agente reticulante” significa una sustancia di- o poli-funcional cuyos grupos funcionales son capaces de formar enlaces covalentes con la resina principal o base.

“Sustancialmente exenta de una cantidad efectiva de agente reticulante” significa una composición con no más de aproximadamente 0,1 por ciento en peso de agente reticulante. Las dispersiones acuosas de la presente invención pueden proporcionar revestimientos efectivos a un sustrato de polipropileno incluso cuando están sustancialmente exentas de una cantidad efectiva de agente reticulante.

Como se usa en la presente memoria, el producto de reacción de una amina o amoníaco con un grupo carboxilo produce una “sal”.

“Sustancialmente exento de disolvente” significa un vehículo polímero o composición de revestimiento formulado que no tiene más de aproximadamente cinco por ciento en peso de disolvente orgánico.

“Disolvente” significa un disolvente orgánico.

“Disolvente orgánico” significa un líquido que incluye pero no se limita a carbono e hidrógeno, siempre que dicho líquido tenga un punto de ebullición en el intervalo de no más de aproximadamente 150°C a presión de aproximadamente una atmósfera.

“Disolvente hidrófilo” significa un disolvente que tiene una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso.

“Compuestos orgánicos volátiles” (COVs) están definidos por la Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU. en 40 C.F.R. 51.000 de las Regulaciones Federales de los Estados Unidos de América.

“Composición de revestimiento formulada cocida” significa una composición de revestimiento formulada que proporciona propiedades de película óptima después de calentamiento o cocido por encima de la temperatura ambiente.

“Dispersión” con respecto a un vehículo polímero, composición de revestimiento formulada, o sus componentes significa que la composición debe incluir un líquido y partículas dispersas detectables por dispersión de luz.

“Disuelto” con respecto a un vehículo polímero, composición de revestimiento formulada, o sus componentes significa que el material que se disuelve no existe en un líquido en forma de partículas, en el que las partículas más grandes que moléculas simples se detectan por dispersión de luz.

“Soluble” significa un líquido o un sólido que se puede disolver parcial o totalmente en un líquido. “Miscible” significa líquidos con solubilidad mutua. “Embebe agua” significa un líquido que es miscible con agua.

“Número de acidez” o “índice de acidez” significa el número de miligramos de hidróxido potásico requerido para la neutralización de o la reacción con los grupos ionizables presentes en 1 g de material, tal como la resina.

“Vehículo polímero termoplástico” es un vehículo polímero que no requiere reticulado con un agente aglutinante de revestimiento para formar una película.

“Vehículo polímero termoendurecible” es un vehículo polímero que se reticula irreversiblemente con un agente aglutinante de revestimiento para formar una película.

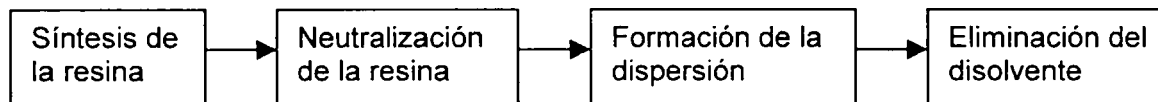
“Sustancialmente exenta de una cantidad efectiva de agente emulsionante” significa una composición con no más de aproximadamente 0,5 por ciento en peso de agentes emulsionantes sobre la base de los sólidos de resina. Las dispersiones acuosas de la presente invención están sustancialmente exentas de una cantidad efectiva de agente emulsionante.

“Sustancialmente exenta de una cantidad efectiva de agente tensioactivo” significa una composición con no más de 0,5 por ciento en peso de agente tensioactivo sobre la base de los sólidos de resina. Las dispersiones acuosas de la presente invención están sustancialmente exentas de una cantidad efectiva de un agente tensioactivo.

Como se usa en la presente memoria, la expresión “dispersión acuosa estable” se refiere a dispersiones que incluyen resinas que tienen un tamaño de partículas promedio menor que aproximadamente 15 micrómetros y no se separan irreversiblemente después de aproximadamente dos semanas a 49°C (120°F).

“Temperaturas de proceso” usado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención estarán en el intervalo de aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 100°C o mayor en los casos en los que un punto de ebullición azeotrópico exceda 100°C.

El procedimiento global de la invención se puede representar en general como se expone a continuación.



Síntesis de la resina

De acuerdo con esta etapa de la presente invención, se sintetiza una poliolefina clorada modificada con acrílico en disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico hidrófilo, un disolvente orgánico hidrófobo, o una mezcla de disolventes orgánicos hidrófilos e hidrófobos. En un aspecto importante de la invención, el disolvente orgánico es un disolvente hidrófilo. Los disolventes hidrófilos útiles en la presente invención tendrán una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso a la temperatura de proceso. En el aspecto de la invención en el que el polímero se forma en un disolvente orgánico hidrófobo o en una mezcla de disolvente orgánico hidrófobo e hidrófilo, el disolvente hidrófilo se puede añadir a la disolución que contiene el polímero si es necesario antes de la neutralización posterior.

En un aspecto importante de la invención, el polímero de poliolefina clorada se modifica por injerto con un acrílico. Los polímeros de poliolefinas cloradas útiles en la presente invención tienen un contenido en cloro de aproximadamente 15 por ciento en peso a aproximadamente 35 por ciento en peso (por peso de polímero sólido), y un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 200.000, en un aspecto importante de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000. En este aspecto de la invención, ejemplos de polímeros de poliolefinas cloradas incluyen CP-343-1 (Eastman), CY-9122P (Hardlen), CP-164-1 (Eastman), y sus mezclas.

El acrílico que se injerta en la poliolefina clorada puede ser un polímero acrílico preformado. En este aspecto de la invención, el polímero acrílico preformado tiene un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2 millones. Alternativamente, los monómeros acrílicos se pueden injertar y polimerizar en la poliolefina clorada. En este aspecto de la invención, el injerto de los monómeros acrílicos es efectivo para formar un polímero acrílico de injerto con un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 2 millones.

En un aspecto importante de la invención, el acrílico proporciona la poliolefina clorada modificada con acrílico con grupos ionizables. En el aspecto de la invención en el que -COOH es el grupo ionizable, el índice de acidez es de aproximadamente 10 a aproximadamente 250, preferiblemente un índice de acidez de aproximadamente 40 a aproximadamente 80.

La resina acrílica usada en esta invención puede ser cualquier resina acrílica que sea efectiva para proporcionar la poliolefina clorada modificada con acrílico con un índice de acidez en el intervalo mencionado anteriormente. La resina acrílica puede estar compuesta de un copolímero de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de su anhídrido que de a la resina grupos carboxilos del índice de acidez mencionado anteriormente y de un éster acrílico o metacrílico y según se desee, otros monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos del ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de su anhídrido incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados con grupos ionizables diferentes a -COOH incluyen acrilamido (ácido 2-metil propano sulfónico), ácido vinil fosfónico, y sulfato de estireno y sodio. Ejemplos del éster acrílico o metacrílico incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-amilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, y (met)acrilato de n-octilo. El (met)acrilato representa un acrilato y un metacrilato. Ejemplos de otros monómeros etilénicamente insaturados pueden incluir, por ejemplo, estireno, viniltolueno, acrilonitrilo, o metacrilonitrilo, y monómeros de ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y neododecanoato de vinilo. El CPO modificado con acrílico resultante tendrá una solubilidad en el disolvente hidrófilo de al menos aproximadamente 25 por ciento en peso a las temperaturas de proceso.

Neutralización de la resina

En un aspecto importante de la invención, la sal del polímero se forma *in situ* en el disolvente orgánico con agua que se mezcla con la combinación sal de polímero/disolvente orgánico. De acuerdo con la invención, el agente neutralizante se añade a una disolución del disolvente orgánico que contiene a la resina en una cantidad efectiva para neutralizar a la resina para proporcionar suficiente sal para volver a la resina dispersable en agua. Los agentes neutralizantes útiles en la presente invención incluyen pero no se limitan a amoníaco, trietanol amina, dimetil etanol amina, dietilamina (DEA), trietilamina (TEA), 2-amino-2-metil-1-propanol, y sus mezclas.

La cantidad de agente neutralizante añadida depende del tipo químico, índice de acidez y peso molecular. En un aspecto, cuando el grupo ionizable es un grupo carboxilo, se neutralizan de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 por ciento de los grupos carboxilos para obtener las dispersiones de la invención.

- 5 El polímero se puede pre-neutralizar fabricando el polímero con sales metálicas, de aminas o amónicas de los grupos ionizables ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, y sus mezclas). El polímero fabricado a partir de estos monómeros “pre-neutralizados” podría tener un índice de acidez, medido por valoración, de al menos aproximadamente 5 si los grupos ionizables que forman parte del polímero no estuviesen ya neutralizados.

10 *Formación de la dispersión*

- En la siguiente etapa del procedimiento, se añade agua a la disolución de la resina neutralizada. El agua añadida tendrá generalmente una temperatura entre aproximadamente 25°C a aproximadamente 65°C. En un aspecto importante de la invención, la relación inicial de disolvente a agua es de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, y en un aspecto muy importante aproximadamente 1:1,5. La cantidad de agua que se ha de añadir puede ser mayor que la requerida para obtener los sólidos deseados de la dispersión final. Típicamente tiene lugar algo de pérdida de agua durante la destilación del disolvente. El sistema requiere al comienzo suficiente disolvente para solubilizar la sal antes de la adición de agua.

- 20 En un aspecto alternativo de la invención, el polímero en el disolvente hidrófilo se añade al agua que ya contiene un agente neutralizante.

Eliminación del disolvente

- 25 En la siguiente etapa del procedimiento, se elimina o destila el disolvente orgánico y el agua si se requiere de la mezcla resina neutralizada/agua/disolvente. Se puede aplicar una presión atmosférica reducida a la mezcla para ayudar a la eliminación del disolvente y del agua, sin embargo, se puede destilar el disolvente sin el uso de vacío. En el aspecto de la invención en el que se usa vacío, el vacío puede extenderse desde aproximadamente 254 mm (10 pulgadas) a aproximadamente 889 mm (35 pulgadas) de manómetro de mercurio. Con temperaturas más bajas se debe usar un vacío mayor para eliminar el disolvente. En otro aspecto de la invención, el disolvente/agua se destila con calor que se suministra mediante el uso de un intercambiador de calor. El uso de un intercambiador de calor puede reducir los tiempos y temperaturas de destilación y adicionalmente minimiza la destrucción de la sal.

- 35 En un aspecto importante de la invención, se pueden conseguir niveles de sólidos de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso para poliolefinas cloradas modificadas con acrílico. En un aspecto muy importante, el nivel de sólidos de la dispersión es al menos aproximadamente 25 por ciento en peso.

- 40 En otro aspecto de la invención, el disolvente que se elimina se puede purificar y reutilizar. Una destilación por expansión simple o en múltiples etapas es suficiente para limpiar al disolvente de cualquier contaminación.

En un aspecto alternativo, la invención permite la fabricación de la dispersión acuosa del polímero usando un recipiente de reacción.

- 45 La dispersión acuosa de la invención no requiere una cantidad efectiva de agentes emulsionantes o tensioactivos y no tiene más de aproximadamente 10 por ciento en peso, sobre la base del peso de la composición, de disolvente orgánico después de la destilación del disolvente. En un aspecto importante, la dispersión acuosa contiene de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3 por ciento en peso de disolvente orgánico, y en un aspecto muy importante aproximadamente 2 por ciento en peso de disolvente orgánico. Adicionalmente, las dispersiones acuosas de la invención tienen una viscosidad de menos de 10 poise a temperatura ambiente, y en un aspecto muy importante de la invención, tienen una viscosidad de menos de aproximadamente 1 poise a temperatura ambiente.

- La dispersión acuosa de la invención incluye la sal dispersable en agua del polímero así como el polímero no salinizado, pero en el aspecto de la invención en el que el grupo ionizable es un grupo carboxilo, la dispersión acuosa de la invención no tiene menos de 30 por ciento de los grupos carboxilos libres del polímero neutralizados o transformados en una sal. Conforme el índice de acidez del polímero se reduce, se debe neutralizar un porcentaje mayor de grupos carboxilos en el polímero. Cuando los grupos ionizables son $-\text{COOH}$, con el fin de mantener la dispersión por debajo de un índice de acidez de aproximadamente 15, se deberían neutralizar aproximadamente 100% de los grupos carboxilos en el polímero a la sal. En un aspecto importante de la invención, aproximadamente 100% de los grupos carboxilos en el polímero se neutralizan a la sal, y las dispersiones de la invención no tienen más de aproximadamente 300 g/l (2,5 libras por galón) de dispersión de COV, y en un aspecto muy importante la dispersión tiene aproximadamente 60 g/l (0,5 libras por galón) de dispersión de COV. La dispersión acuosa de la invención con aproximadamente 60 g/l (0,5 libras por galón) de COV es estable durante al menos aproximadamente un ciclo de congelación-descongelación, y hasta aproximadamente cuatro ciclos de congelación-descongelación. El número de ciclos de congelación-descongelación que se pasan se puede aumentar añadiendo pequeñas cantidades de disolventes o glicoles como se hace típicamente en los sistemas de látex.

En un aspecto importante de la invención, se puede cocer un vehículo polímero sin una cantidad efectiva de agente reticulante para proporcionar un agente aglutinante de revestimiento de una composición de revestimiento. En este aspecto de la invención, así como en el aspecto de la invención que proporciona un agente aglutinante de revestimiento que es termoestable con un agente reticulante por encima de la temperatura ambiente, el vehículo polímero que incluye la dispersión acuosa de la invención proporciona una composición de revestimiento formulada que tiene un COV de menos de aproximadamente 336 g/l (2,8 libras por galón). El vehículo polímero incluye adicionalmente polímeros dispersables en agua y sus sales que tienen los pesos moleculares indicados anteriormente y no sólo elimina la necesidad de, sino que está sustancialmente exento de cantidades efectivas de agentes emulsionantes, tensioactivos y coalescentes.

En otro aspecto de la invención, se pueden usar distintos agentes reticulantes para mejorar las propiedades químicas del sistema de pintura. Los agentes reticulantes incluyen pero no se limitan a aziridina, carbodiimida, isocianato, melamina y sus mezclas. Se pueden usar aziridina y carbodiimida a niveles de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% sobre la base de los sólidos totales de resina del sistema. Se puede usar isocianato de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% sobre la base de los sólidos totales de resina del sistema. Se puede usar melamina de aproximadamente 0% a aproximadamente 50% sobre la base de los sólidos totales de resina del sistema.

En un aspecto importante de la invención, las dispersiones acuosas son efectivas para proporcionar un revestimiento con una adhesión a los sustratos poliolefinicos de al menos aproximadamente 4B determinada según el método ASTM D3359, y en un aspecto importante son efectivos para proporcionar un revestimiento con una adhesión de aproximadamente 5B.

Los siguientes ejemplos ilustran métodos para llevar a cabo la invención y se sobreentenderá que son ilustrativos de, pero sin limitar, el alcance de la invención que se define en las reivindicaciones anexas.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de resina CPO modificada con acrílico

1. Se pesó disolvente MEK en un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con condensador, manto de nitrógeno, y un agitador y se calentó a 80°C.
2. Se añadieron al MEK con agitación 406 gramos de resina CP 343-1 (Eastman Chemical) y se disolvieron rápidamente.
3. Se pesaron y se mezclaron juntos 188 gramos de metacrilato de ciclohexilo (CHMA), 113 gramos de metacrilato de metilo (MMA), 179 gramos de metacrilato de laurilo (LMA) y 114 gramos de ácido metacrílico (MAA).
4. Se añadieron 10,0 gramos del iniciador, peroctoato de t-butilo, a la mezcla de monómeros enunciada anteriormente y la mezcla resultante se agitó y después se añadió a un embudo de goteo.
5. La mezcla de los monómeros y del iniciador se añadió dosificado en el matraz de reacción durante un periodo de 3 horas usando el embudo de goteo.
6. Al final de la adición de los monómeros, se añadieron 2,5 gramos de peroctoato de t-butilo al medio de reacción y el contenido se dejó reaccionar durante 3 horas adicionales.
7. La disolución de resina se dejó después enfriar y se filtró. El contenido de sólidos fue 33,6%.

Ejemplo 2

Preparación de la dispersión de CPO modificada con acrílico

1. Se calentaron 2.425 gramos del Ejemplo 1 a 60°C en un matraz de fondo redondo de 12 litros equipado con agitador, condensador y termopar.
2. Se añadieron al matraz 83,2 gramos de disolución de hidróxido amónico al 18,9% y se dejó mezclar con la resina durante 15 minutos.
3. Se añadieron después al matraz 2.377 gramos de agua durante un periodo de 15 minutos. La mezcla se dejó después mezclar durante 30 minutos.
4. Se añadió después un sistema receptor y usando una trompa de agua se aplicó vacío al contenido del matraz para efectuar la eliminación del MEK.

ES 2 296 409 T3

5. Cuando el destilado fue agua, se interrumpió la destilación a vacío y la mezcla se enfrió y se filtró.

Propiedades de la dispersión de CPO modificada con acrílico

5	NVM:	26,2%
	Viscosidad (RV#3 @ 100 RPM):	35 cps
10	pH:	7,85

Ejemplo 3

Formulación de un revestimiento que incorpora dispersiones de CPO modificadas con acrílico

1. Se pre-mezclaron los siguientes componentes.

	Cantidad en gramos
20	Butil celosolve 73,06
	Tamol 165A 1,06
	Triton CF10 1,54
25	Amoniac 28% 6,62

2. Los siguientes cuatro componentes se añadieron lentamente con agitación.

	Cantidad en gramos
	Violeta de quinaridona 14,99
35	Negro de carbono 0,41
	Óxido rojo 16,69
40	TiO ₂ 2,04

La mezcla se mezcló bien durante 15 minutos y después se molió durante 1 hora a 5.000 rpm con 40 gramos de medio cristalino de 1,5 mm.

3. Después del molido, se añadieron los siguientes componentes con agitación y se mezclaron.

	Cantidad en gramos
	Agua 48,80
50	Agente mate 1 11,90
	Agente mate 2 5,11

4. Se añadieron 600 gramos de la dispersión del Ejemplo 2 a un recipiente separado. La mezcla expuesta anteriormente se añadió lentamente a la resina con agitación y la totalidad de la mezcla se mezcló durante 15 minutos.

Es de esperar que numerosas modificaciones y variaciones en la práctica de la invención se les ocurra a aquellos expertos en la técnica después de considerar la anterior descripción detallada de la invención. Por consiguiente, se tiene la intención de que tales modificaciones y variaciones se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de polímero que comprende una sal de polímero neutralizado en agua, en la que el polímero es una poliolefina clorada modificada con acrílico que tiene grupos ionizables seleccionados entre $-\text{COOH}$ y PO_4H_2 y sus mezclas, teniendo la poliolefina clorada modificada con acrílico un índice de acidez de 10-250, teniendo la dispersión menos de 10 por ciento en peso de disolvente orgánico y al menos 10 por ciento en peso de sólidos, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a los sustratos poliolefínicos de al menos 4B.
2. Una dispersión acuosa del polímero según la reivindicación 1, en la que se forma una disolución del polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico en un disolvente orgánico, en la que el polímero tiene una solubilidad en el disolvente orgánico de al menos 25 por ciento en peso a las temperaturas de proceso.
3. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 2, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico se forma por injerto de una poliolefina clorada con un acrílico.
4. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 3, en la que la poliolefina clorada tiene un contenido de cloro de 15 por ciento en peso a 35 por ciento en peso, sobre la base del peso de polímero sólido, y un peso molecular promedio ponderal de 1.000 a 200.000.
5. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 3, en la que el acrílico tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 2.000, y es efectivo para proporcionar a la poliolefina clorada modificada con acrílico un índice de acidez de 10 a 250.
6. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 5, en la que el acrílico es un polímero acrílico pre-formado.
7. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 5, en la que los monómeros acrílicos se injertan y polimerizan en la poliolefina clorada.
8. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 2, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico en el disolvente orgánico se neutraliza con un agente neutralizante seleccionado entre el grupo que consiste en amoníaco, trietanol amina, dimetil etanol amina, dietilamina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, y sus mezclas.
9. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 2, en la que el agua se añade a la disolución del polímero neutralizado en una cantidad efectiva para proporcionar una relación inicial de disolvente a agua de 3:1 a 1:3.
10. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 2, en la que el disolvente orgánico es un disolvente orgánico hidrófilo que tiene una solubilidad en agua de al menos 5 por ciento en peso a las temperaturas de proceso.
11. Una dispersión acuosa de polímero de un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico efectiva para usar como un revestimiento para un sustrato de poliolefina, obteniéndose la dispersión mediante las etapas de:
 - formar un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico en un disolvente orgánico, teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico suficientes grupos ionizables, seleccionados entre $-\text{COOH}$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2$ y sus mezclas, para proporcionar al polímero un índice de acidez de al menos 10, teniendo el polímero de poliolefina clorada un contenido de cloro de 15 a 35 por ciento en peso, sobre la base del peso de polímero sólido, y un peso molecular promedio ponderal de 1.000 a 200.000, teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico una solubilidad en el disolvente orgánico de al menos 25 por ciento en peso a las temperaturas de proceso;
 - neutralizar al menos 30 por ciento en peso de los grupos ionizables del polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico con una cantidad de agente neutralizante efectiva para formar una disolución de polímero neutralizado;
 - mezclar la disolución de polímero neutralizado con agua para formar una mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico, y agua; y
 - retirar el disolvente orgánico de la mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico y agua para formar una dispersión de sal de polímero neutralizado en agua, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a sustratos poliolefínicos de al menos 4B.
12. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 11, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico se forma injertando una poliolefina clorada con un acrílico.
13. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 12, en la que el acrílico es un polímero acrílico pre-formado.

14. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 12, en la que los monómeros acrílicos se injertan y polimerizan en la poliolefina clorada.

15. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 11, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico en el disolvente orgánico se neutraliza con un agente neutralizante seleccionado entre el grupo que consiste en amoniaco, trietanol amina, dimetil etanol amina, dietilamina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, y sus mezclas.

16. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 11, en la que el agua se añade a la disolución del polímero neutralizado en una cantidad efectiva para proporcionar una relación inicial de disolvente a agua de 3:1 a 1:3.

17. Una dispersión acuosa de polímero según la reivindicación 11, en la que el disolvente orgánico es un disolvente orgánico hidrófilo que tiene una solubilidad en agua de al menos 5 por ciento en peso a las temperaturas de proceso.

18. Un método para formar una dispersión acuosa de una poliolefina clorada modificada con acrílico, comprendiendo el método:

formar un polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico en un disolvente orgánico; teniendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico suficientes grupos ionizables, seleccionados entre $-\text{COOH}$ y $-\text{PO}_4\text{H}_2$ y sus mezclas, para proporcionar al polímero un índice de acidez de al menos 10, teniendo el polímero de poliolefina clorada un contenido de cloro de 15 a 35 por ciento en peso, sobre la base del peso de polímero sólido, y un peso molecular promedio ponderal de 1.000 a 200.000, siendo el polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico soluble en el disolvente orgánico a las temperaturas ambientales;

neutralizar los grupos ionizables del polímero de poliolefina clorada modificada con acrílico con una cantidad de agente neutralizante efectiva para formar una disolución de polímero neutralizado;

mezclar la disolución del polímero neutralizado con agua para formar una mezcla de polímero neutralizado, disolvente orgánico, y agua; y

eliminar el disolvente orgánico de la mezcla a una temperatura y presión efectivas para formar una dispersión que tiene menos de 10 por ciento en peso de disolvente orgánico, al menos 10 por ciento en peso de sólidos, y una viscosidad de menos de 10 poise a temperatura ambiente, siendo la dispersión efectiva para proporcionar un revestimiento que tiene una adhesión a los sustratos poliolefínicos de al menos 4B.

19. Un método según la reivindicación 18, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico se forma injertando una poliolefina clorada con un acrílico.

20. Un método según la reivindicación 19, en la que el acrílico es un polímero acrílico pre-formado.

21. Un método según la reivindicación 19, en la que los monómeros acrílicos se injertan y polimerizan en la poliolefina clorada.

22. Un método según la reivindicación 18, en la que la poliolefina clorada modificada con acrílico en el disolvente orgánico se neutraliza con un agente neutralizante seleccionado entre el grupo que consiste en amoniaco, trietanol amina, dimetil etanol amina, dietilamina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, y sus mezclas.

23. Un método según la reivindicación 18, en la que el agua se añade a la disolución de un polímero neutralizado en una cantidad efectiva para proporcionar una relación inicial de disolvente a agua de 3:1 a 1:3.

24. Un método según la reivindicación 18, en la que el disolvente orgánico es un disolvente orgánico hidrófilo que tiene una solubilidad en agua de al menos 5 por ciento en peso a las temperaturas de proceso.