

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 252**

51 Int. Cl.:

**C07C 255/19** (2006.01)

**C09D 133/26** (2006.01)

**C08F 220/60** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2019 PCT/EP2019/068206**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20016037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2019 E 19735348 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 3655387**

54 Título: **Ésteres metacrílicos CH-ácidos para la preparación de dispersiones polímeras acuosas**

30 Prioridad:

**17.07.2018 EP 18183897**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.07.2021**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**TRESKOW, MARCEL;  
CASPARI, MAIK;  
SCHÜTZ, THORBEN y  
KRILL, STEFFEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 844 252 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

Ésteres metacrílicos CH-ácidos para la preparación de dispersiones polímeras acuosas

La presente invención se refiere a ésteres metacrílicos CH-ácidos, y también a copolímeros obtenibles a partir de ésteres metacrílicos CH-ácidos. Además, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden estos copolímeros.

Las resinas de reticulación a temperatura ambiente, cuyo mecanismo de reticulación se basa en reacciones de grupos carbonilo, son conocidas en la técnica, y se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0016518, DE 4237030, WO 2009/146995A1 o EP 2246403 como formulaciones de pintura o aplicaciones adhesivas. Colectivamente, estos sistemas de resina generalmente tienen copolímeros - en implementaciones más modernas, generalmente polímeros en emulsión acuosos, libres de COV, formados a partir de comonómeros con función carbonilo lateral. La acrilamida de diacetona (DAAM) o el metacrilato de acetoacetoxietilo (AEEMA) son los más utilizados comúnmente para este fin.

Sin embargo, estos dos monómeros con funcionalidad carbonilo tienen desventajas críticas: una función carbonilo relativamente muy impedida estéricamente, y por lo tanto poco accesible, mientras que el grupo éster tiene una sensibilidad significativa a la hidrólisis. En la práctica, esto conduce a que las composiciones de revestimiento basadas en tales comonómeros tengan una estabilidad al almacenamiento por debajo de la media. Además, en la hidrólisis de tales comonómeros, se forma dióxido de carbono que, por lo tanto, conduce a un aumento considerable de la presión en la vasija, que, como resultado, debe tener una resistencia a la presión particularmente alta.

A esto se suma el hecho de que los monómeros tales como AAEMA y DAAM solo pueden prepararse con un gran gasto. La preparación de AAEMA requiere diceteno como materia prima, que es tóxico y tiene una estabilidad de almacenamiento limitada. Para la preparación de DAAM, se requieren el acrilonitrilo tóxico y el oleum, que solo pueden manejarse con dificultad. Además, este monómero es un sólido, lo que generalmente dificulta su manipulación a gran escala.

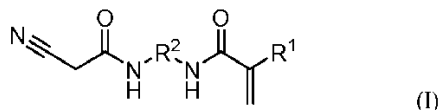
A esto se suma el hecho de que los copolímeros a base de acetoacetamidas o sus ésteres forman complejos de color claro con iones metálicos, incluso cuando estos últimos solo están presentes en cantidades en trazas. Por esta razón, estos copolímeros no son adecuados para una amplia variedad de aplicaciones de revestimiento transparente.

Por tanto, un objeto de la presente invención era superar, o al menos minimizar, las desventajas señaladas en el perfil de propiedades de los copolímeros basados en AAEMA y DAAM, y también las dificultades en la preparación de los mismos. En este caso, era esencial asegurarse de que el monómero CH-ácido a desarrollar tenga una solubilidad en agua suficientemente buena y, como resultado, pueda someterse a una polimerización en emulsión, incluso en ausencia de disolventes orgánicos, y de este modo puede proporcionar dispersiones acuosas virtualmente libres de disolventes.

Además, junto con esto, también era un objeto de la invención proporcionar una composición de revestimiento que tuviera una capacidad de almacenamiento y una vida útil particularmente largas. Además, se pretendía que la dureza de los revestimientos obtenibles a partir de las composiciones de revestimiento pudiera variar en un amplio intervalo. Se pretendía especialmente poder obtener revestimientos especialmente duros y resistentes a los arañazos.

Otro objeto era el de proporcionar copolímeros, cuyo uso permitía obtener composiciones de revestimiento sin disolventes orgánicos volátiles.

Estos objetos se lograron proporcionando (met)acrilatos CH-ácidos de la fórmula general(I):



en la que R<sup>1</sup> se selecciona de un átomo de hidrógeno y un grupo metilo, y

R<sup>2</sup> es un grupo alquileo opcionalmente sustituido de la composición



con

$$n = 2 - 4$$

$$m = 2 - 8$$

Los (met)acrilatos CH-ácidos de la fórmula general (I) tienen una funcionalidad CH-ácida que es fácilmente accesible para la reticulación, y se pueden obtener fácilmente mediante el método descrito a continuación. Se pueden utilizar para un procesamiento posterior; generalmente se trata de polimerización en emulsión o suspensión acuosa, sin

tratamiento adicional. Los copolímeros correspondientes tienen una estabilidad a la hidrólisis sorprendentemente alta. De este modo, los productos basados en estos copolímeros son especialmente estables al almacenamiento. Además, incluso si se produjera una pequeña cantidad de hidrólisis de tales copolímeros durante el almacenamiento, no se forman compuestos gaseosos en el procedimiento, lo que conduce a un aumento no deseado de la presión en el recipiente.

Además, se pueden lograr las siguientes ventajas mediante el uso de ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de fórmula (I):

Los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención se pueden procesar para dar copolímeros, composiciones de revestimiento, y revestimientos que tienen un contenido de monómero residual muy bajo.

La dureza de los revestimientos que se obtienen a partir de las composiciones de revestimiento de la invención, que a su vez se basan en los copolímeros o ésteres metacrílicos CH-ácidos, puede variar en un amplio intervalo. Según una modificación preferida, según la invención, se pueden obtener revestimientos especialmente duros y resistentes al rayado. Los revestimientos que pueden obtenerse a partir de las composiciones de revestimiento de la presente invención muestran una resistencia a los disolventes sorprendentemente alta, lo que es especialmente evidente en experimentos con metil isobutil cetona (MIBK), disoluciones de amoníaco, o etanol. Así, los revestimientos obtenidos tienen una calificación sobresaliente, especialmente en experimentos según el ensayo de muebles DIN 68861-1.

Las composiciones de revestimiento que se pueden obtener usando los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) generalmente no requieren disolventes orgánicos volátiles. Además, las composiciones de revestimiento de la invención muestran una estabilidad de almacenamiento particularmente alta, una vida útil elevada, y una capacidad de almacenamiento muy buena. En particular, prácticamente no hay formación de agregados.

Los revestimientos que se pueden obtener a partir de las composiciones de revestimiento de la invención también muestran una alta resistencia a la intemperie, especialmente una alta resistencia a los rayos UV. Además, las películas que se pueden obtener a partir de las composiciones de revestimiento tienen, después de poco tiempo, una baja pegajosidad.

Los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de fórmula (I), los copolímeros, y las composiciones de revestimiento se pueden preparar a gran escala de manera rentable. Las composiciones de revestimiento de la invención son respetuosas con el medio ambiente, y pueden procesarse y prepararse de forma segura y sin grandes gastos. Aquí, las composiciones de revestimiento de la invención tienen una excelente estabilidad al cizallamiento.

Según la invención, el radical  $R^1$  en la fórmula general (I) puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, en la que  $R^1$  es preferiblemente un grupo metilo.

Según la invención, el radical  $R^2$  es un grupo alquileo opcionalmente sustituido de la composición



con

$$n = 2 - 4$$

$$m = 2 - 8$$

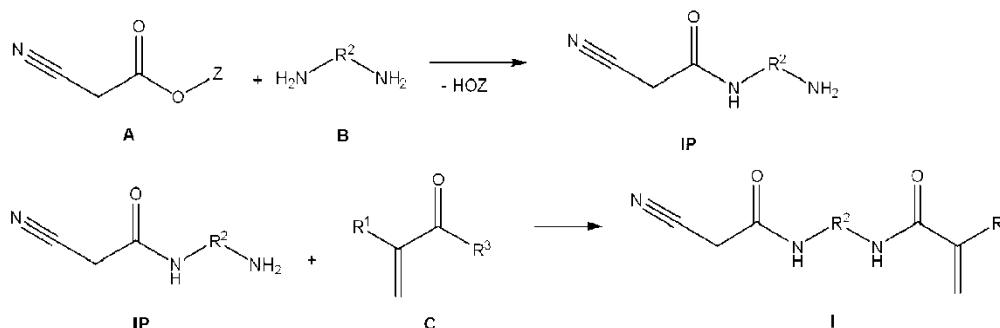
El radical  $R^2$  puede ser ramificado o no ramificado. Además,  $R^2$  puede tener uno o más sustituyentes, especialmente átomos de halógeno o grupos hidroxilo. Los inventores determinaron, sorprendentemente, que el número de átomos de carbono en el radical  $R^2$  tiene una influencia determinante sobre la solubilidad de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la fórmula (I) en agua. De este modo, los compuestos correspondientes que tienen 2-4 átomos de carbono en el radical  $R^2$  tienen una excelente solubilidad en agua. En consecuencia, estos compuestos pueden usarse incluso en ausencia de un disolvente orgánico en una polimerización en emulsión para la preparación de dispersiones acuosas. Esto permite preparar dispersiones acuosas prácticamente exentas de disolventes, que son ventajosas por razones toxicológicas.

Por el contrario, ésteres metacrílicos CH-ácidos comparables con más de 6 átomos de carbono en el radical  $R^2$  son prácticamente insolubles en agua. Como resultado, la polimerización en emulsión de tales compuestos generalmente requiere la adición de un disolvente orgánico soluble en agua, por ejemplo etanol. Por tanto, no es posible la preparación de dispersiones acuosas sin disolventes.

Grupos alquileo  $R^2$  particularmente preferidos pueden ser, por ejemplo, uno de los siguientes grupos: grupo 1,2-etileno, grupo 1,3-propileno, grupo 1,2-propileno, grupo 1,4-butileno, grupo 1,3-(2-hidroxil)propileno, grupo 1,3-(2,2-dimetil)propileno, en el que ha resultado particularmente ventajoso si el grupo alquileo  $R^2$  es un grupo 1,2-etileno o un grupo 1,4-butileno.

Los inventores determinaron, sorprendentemente, que los (met)acrilatos de la invención de la fórmula general (I) se pueden obtener mediante un método en el que un éster de ácido cianoacético (A) se hace reaccionar con una diamina

(B) para dar la correspondiente cianoacetamida (IP), y la cianoacetamida (IP) se hace reaccionar en una etapa posterior del procedimiento con un derivado (met)acrílico (C) para dar el (met)acrilato inventivo de la fórmula general (I). De ese modo, el compuesto de la invención de la fórmula general (I) puede aislarse con un rendimiento de producto particularmente alto y un alto grado de pureza.



En una realización preferida, el método para preparar el compuesto inventivo de la fórmula general (I) tiene las siguientes etapas del procedimiento:

- a) hacer reaccionar un éster de ácido cianoacético (A) con una diamina (B) presente en exceso, formándose una cianoacetamida (IP);
- b) eliminar la diamina sin reaccionar (B),
- c) hacer reaccionar la cianoacetamida (IP) de la etapa b) del método ya sea
  - c1) con un éster (met)acrílico (C1), o
  - c2) con un anhídrido (met)acrílico (C2), o
  - c3) con un haluro de (met)acrililo (C3), y
- d) aislar opcionalmente el compuesto de la fórmula general (I) mediante extracción o cristalización.

Como ésteres del ácido cianoacético (A), se usan preferentemente ésteres metílicos y etílicos ( $Z = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) de ácido cianoacético, debido a que éstos dan la cianoacetamida (IP) deseada con rendimientos particularmente altos.

Además, en la preparación de la cianoacetamida (IP) ha demostrado ser ventajoso trabajar con un exceso de diamina (B), con el fin de suprimir la formación de subproductos no deseados. La diamina (B) generalmente tiene un punto de ebullición más bajo que la cianoacetamida (IP), y por lo tanto se puede eliminar por destilación en la etapa b) del procedimiento con poca complejidad. Sorprendentemente, la formación de subproductos no deseados puede suprimirse eficazmente incluso con pequeños excesos de diamina (B), por ejemplo con una relación molar de B a A de al menos 1,001:1. Con una relación molar de B a A de al menos 10:1, particularmente de forma preferible de al menos 4:1, generalmente se obtiene la cianoacetamida (IP), que incluso como producto bruto, después de la eliminación del exceso de diamina (B), se aísla con un grado de pureza superior a 99%. En este caso, la separación de la diamina (B) se puede realizar por extracción o cristalización, pero especialmente por destilación, preferiblemente a presión reducida.

Las diaminas (B) adecuadas para la preparación del compuesto de la fórmula general (I) pueden seleccionarse sustancialmente sin restricciones del grupo de las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, o cíclicas, sustituidas y no sustituidas. Las diaminas particularmente preferidas se seleccionan del grupo que comprende 1,2-etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diamino-2-hidroxipropano.

En una realización particularmente preferida, la cianoacetamida (IP) se hace reaccionar para dar el compuesto de la fórmula general (I) usando un anhídrido (met)acrílico (C2) o un haluro de (met)acrililo (C3). Aquí, el uso de anhídrido metacrílico y anhídrido acrílico ha demostrado ser particularmente ventajoso.

En la presente solicitud de patente, la notación "(met)acrilato" significa aquí tanto metacrilato, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc., como acrilato, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc., y mezclas de los dos.

Se pueden lograr rendimientos particularmente altos del compuesto de la fórmula general (I) especialmente si la relación molar de C a IP en la etapa c) del procedimiento está en el intervalo de 0,2:1 a 5:1, preferiblemente en el intervalo de 0,8:1 a 2:1, particularmente de forma preferible en el intervalo de 0,9:1 a 1,5:1.

La reacción en la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo típicamente a temperaturas entre 0°C y 120°C, preferiblemente entre 10°C y 40°C durante la dosificación, y a temperaturas de hasta 100°C en la fase de post-reacción y preparación para el tratamiento.

- 5 En la etapa c1) del procedimiento se ha demostrado que es ventajoso llevar a cabo la reacción a una temperatura en el intervalo de 60°C a 140°C, preferiblemente de 100°C a 120°C. En la etapa c2) del procedimiento, por otro lado, la reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de reacción de aproximadamente 0°C a 40°C; opcionalmente en la post-reacción hasta 100°C. Para evitar la formación de subproductos no deseados, la temperatura de reacción se mantiene lo más baja posible.

- 10 La reacción en la etapa c) del procedimiento puede ocurrir en presencia de un catalizador. Los compuestos metálicos y/o las aminas catalizan las reacciones del anhídrido (met)acrílico con grupos hidroxilo o amina varias veces. Los compuestos metálicos y las aminas se conocen en la técnica, y se exponen, por ejemplo, en Enciclopedia de química industrial de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), Wiley-VCH publishing, Weinheim 2003 o Römpp Chemielexikon, 2ª edición, en CD-ROM. En particular, las sales tales como, por ejemplo, haluros, hidróxidos u óxidos de metales alcalinos, tales como LiOH, KOH, o compuestos de circonio, pertenecen a los compuestos metálicos. Por ejemplo, el amoníaco, trietilamina, tributilamina, y otros, pertenecen a las aminas.

- 15 Preferiblemente se usan inhibidores de la polimerización en la reacción. Estos compuestos, por ejemplo hidroquinonas, éteres de hidroquinona, tales como éter monometílico de hidroquinona o di-terc-butilcatecol, fenotiazina, 4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, azul de metileno, o fenoles impedidos estéricamente, por ejemplo 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, son ampliamente conocidos en la técnica. Estos compuestos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas, y generalmente están disponibles comercialmente. Se pueden encontrar más detalles en la bibliografía especializada relevante, en Römpp-Lexikon Chemie; editors: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10ª edición (1996); palabra clave "Antioxidantien", y las referencias bibliográficas allí citadas.

- 20 Se da especial preferencia al uso de fenoles como inhibidores de la polimerización. Se pueden conseguir ventajas particularmente sorprendentes usando mezclas que comprenden éter monometílico de hidroquinona y/o 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol. La relación molar de éter monometílico de hidroquinona a 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol está particularmente de forma preferible en el intervalo de 2:1 a 1:2. Basado en el peso de la mezcla de reacción total, la proporción de inhibidores, ya sea individualmente o como una mezcla, generalmente puede ser 0,01 a 0,5% (p/p).

Estos inhibidores de la polimerización se pueden añadir a la mezcla de reacción antes o al comienzo de la reacción. Además, algunos de los inhibidores de polimerización añadidos también pueden añadirse durante la reacción.

- 30 En una realización preferida, la reacción se puede efectuar en presencia de oxígeno, especialmente oxígeno atmosférico. Además, la reacción puede ocurrir además bajo una atmósfera pobre en oxígeno, especialmente bajo nitrógeno.

- 35 La duración de la reacción en las etapas a) y c) del procedimiento es típicamente 15 min a 10 horas, preferiblemente 1 hora a 5 horas. La reacción puede tener lugar a presión elevada o presión reducida. Según una modificación particularmente conveniente de la presente invención, las reacciones se pueden llevar a cabo a una presión en el intervalo de 200 mbares a 2000 mbares, de manera particularmente preferible en el intervalo de 500 mbares a 1300 mbares.

- 40 La cianoacetamida (IP) se puede seguir usando sin tratamiento acuoso. La cianoacetamida (IP) de la etapa b) del procedimiento se recoge preferiblemente en caliente en un disolvente, ya que de lo contrario solidificaría en una masa vítrea, y de este modo reacciona considerablemente mejor. Los disolventes adecuados para este fin son agua, metil-terc-butil éter (MTBE), tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo, dioxano, y alcoholes. La selección es obvia para los expertos en la técnica, basándose en el fin respectivo de la reacción.

- 45 En la etapa c2) del procedimiento, se emplea preferiblemente un disolvente tal como agua, MTBE, THF, acetonitrilo, dioxano, y alcoholes, o mezclas de los mismos. El ácido (met)acrílico o las sales del mismo contenido en la mezcla de reacción pueden permanecer en el producto bruto obtenido, sin que esto tenga una influencia desfavorable sobre los copolímeros obtenidos a partir del mismo. Sin embargo, dependiendo del uso pretendido de los copolímeros, el ácido (met)acrílico obtenido puede eliminarse de la mezcla de reacción mediante métodos de extracción o destilación.

- 50 El compuesto de la invención de la fórmula general (I) se puede seguir usando sin tratamiento. Si es necesario, también puede secarse a presión reducida, recristalizarse mediante la adición de un disolvente polar, o extraerse mediante la adición de un disolvente inmiscible.

- 55 Según una configuración del método inventivo, la mezcla de productos obtenida se puede purificar mediante métodos de filtración. Estos métodos son conocidos por el estado de la técnica (W. Gösele, Chr. Alt in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (6ª edición), Wiley-VCH publishing, Weinheim 2003, volumen 13, páginas 731 y 746), pudiendo utilizarse coadyuvantes de filtración habituales, por ejemplo, tierra blanqueadora y silicatos de aluminio (perlita). Por ejemplo, entre otros, se pueden utilizar filtros de funcionamiento continuo para la filtración de prerrevestimiento.

Copolímeros basados en los ésteres metacrílicos CH-ácidos

Otro aspecto de la presente invención se refiere a copolímeros basados en los ésteres metacrílicos CH-ácidos. Los copolímeros correspondientes se pueden obtener mediante polimerización de una mezcla de monómeros, que normalmente comprende al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso de un (met)acrilato CH-ácido de la fórmula general (I), basado en el peso de la mezcla de monómeros.

- 5 Además de al menos un monómero de (met)acrilato según la fórmula (I), la mezcla de monómeros comprende al menos un monómero adicional, que es copolimerizable con el monómero de (met)acrilato según la fórmula (I). Estos monómeros copolimerizables incluyen monómeros con un grupo ácido, monómeros que comprenden grupos éster que se diferencian del monómero de (met)acrilato según la fórmula (I), y monómeros de estireno.

- 10 Los monómeros que contienen grupos ácido son compuestos que se pueden copolimerizar preferiblemente por radicales con los monómeros de (met)acrilato antes mencionados según la fórmula (I). Estos incluyen, por ejemplo, monómeros con un grupo ácido sulfónico, por ejemplo, ácido vinilsulfónico; monómeros con un grupo ácido fosfónico, por ejemplo, ácido vinilfosfónico, y ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido fumárico y ácido maleico. Se prefieren particularmente ácido metacrílico y ácido acrílico. Los monómeros que contienen grupos ácidos pueden usarse individualmente o como una mezcla de dos, tres o más monómeros que  
15 contienen grupos ácido.

Los monómeros preferidos que comprenden grupos éster incluyen especialmente (met)acrilatos que se diferencian de los monómeros según la fórmula (I), fumaratos, maleatos y/o acetato de vinilo. La expresión (met)acrilatos abarca metacrilatos y acrilatos, y también mezclas de los mismos. Estos monómeros son bien conocidos.

- 20 Incluyen, especialmente, (met)acrilatos que tienen 1 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo y que derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo y (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo; y (met)acrilatos que derivan de alcoholes insaturados, tales como (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de vinilo.

- 25 Para la preparación de los copolímeros de la invención, se da especial preferencia al uso de mezclas que contienen metacrilatos y acrilatos. De este modo, se pueden utilizar especialmente mezclas de metacrilato de metilo y acrilatos de 2 a 6 átomos de carbono, tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de hexilo.

- Además, los comonómeros incluyen, por ejemplo, (met)acrilatos que tienen al menos 7 átomos de carbono en el radical alquilo y que derivan de alcoholes saturados, por ejemplo (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo, y/o (met)acrilato de eicosiltetratriacontilo; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 2,4,5-tri-terc-butil-3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-terc-butilciclohexilo; (met)acrilatos heterocíclicos, tales como (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo y 1-(2-metacrililoioxietil)-2-pirrolidona; nitrilos de ácido (met)acrílico y otros metacrilatos nitrogenados, tales como N-(metacrililoioxietil)diisobutylcetimina, N-(metacrililoioxietil)dihexadecilcetimina, metacrililoilamidoacetónitrilo, 2-metacrililoioxietilmetilcianamida, metacrilato de cianometilo; (met)acrilatos de arilo, tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, en los que los radicales arilo pueden estar en cada caso sin sustituir o hasta cuatro veces sustituidos; (met)acrilatos que tienen dos o más grupos (met)acrililo, di(met)acrilatos de glicol, tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetra- y polietilenglicol, (met)acrilato de 1,3-butanodiol, (met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerol; dimetacrilatos de bisfenol A etoxilado; (met)acrilatos que tienen tres o más dobles enlaces, por ejemplo tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol; (met)acrilatos, metacrilatos funcionales con grupos éter o amina en la cadena lateral.

- 50 Además, los monómeros que comprenden grupos éster incluyen ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo; derivados del ácido maleico, por ejemplo, anhídrido maleico, ésteres de ácido maleico, por ejemplo, maleato de dimetilo, anhídrido metilmaleico; y derivados del ácido fumárico, tales como fumarato de dimetilo.

- Otro grupo preferido de comonómeros son los monómeros de estireno, por ejemplo, estireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en la cadena lateral, por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en el anillo, tales como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos.

Además de los monómeros mencionados anteriormente, los polímeros de la invención que se obtienen por polimerización de mezclas de monómeros pueden contener otros monómeros. Estos incluyen, por ejemplo,

compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinil-butirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados; maleimida, metilmaleimida; éter de vinilo e isoprenilo; y haluros de vinilo, por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno.

Las mezclas de monómeros empleadas preferentemente según la invención comprenden:

0,1 a 90% en peso, preferiblemente 0,5 a 30% en peso, de monómero de (met)acrilato según la fórmula (I);

10 a 95% en peso, preferiblemente 40 a 90% en peso, de monómeros con grupos éster;

0 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 8% en peso, especialmente 1 - 3% en peso, de monómero con un grupo ácido, y

0 a 70% en peso, preferiblemente 0 a 50% en peso, especialmente 0 - 30% en peso de monómeros de estireno, refiriéndose las cifras en cada caso al peso total de los monómeros.

Las mezclas de monómeros empleadas según la invención con una elevada proporción de monómero de (met)acrilato según la fórmula (I) conducen generalmente a polímeros o composiciones de revestimiento que permiten obtener revestimientos especialmente resistentes a la intemperie, resistentes a los disolventes, y duros.

Estas mezclas de monómeros comprenden preferiblemente

10 a 90% en peso, preferiblemente 15 a 40% en peso, de monómero de (met)acrilato según la fórmula (I);

10 a 90% en peso, preferiblemente 40 a 85% en peso, de monómeros con grupos éster;

0 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 8% en peso, de monómero con un grupo ácido, y

0 a 50% en peso, preferiblemente 0 a 30% en peso de monómeros de estireno, refiriéndose en cada caso las cifras al peso total de los monómeros en la mezcla de monómeros.

Los ésteres (met)acrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) sirven especialmente para la preparación o modificación de copolímeros. La polimerización se puede realizar de cualquier forma conocida. Esto incluye, especialmente, la polimerización radicalica, catiónica o aniónica, pudiéndose también usar variantes de estos métodos de polimerización, por ejemplo, ATRP (= Polimerización por Radicales de Transferencia de Átomo), NMP (Polimerización Mediada por Nitróxido) o RAFT (= Transferencia de Cadena de Adición-Fragmentación Reversible).

Los monómeros o ésteres metacrílicos CH-ácidos de la fórmula (I) mencionados anteriormente se pueden transformar, por ejemplo, mediante polimerizaciones en disolución, polimerizaciones en masa, o polimerizaciones en emulsión, pudiendo conseguirse ventajas sorprendentes mediante polimerización en emulsión por radicales.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una dispersión acuosa que contiene el copolímero de la invención. El contenido del copolímero en la dispersión es generalmente 0,1 a 90% en peso, preferiblemente 20 a 80% en peso, de forma particularmente preferible 30 a 60% en peso, basado en el peso de la dispersión acuosa. Estas dispersiones acuosas se pueden preparar especialmente mediante polimerización en emulsión.

Los métodos de polimerización en emulsión se describen, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición. En general, para este fin se prepara una fase acuosa que, además de agua, puede contener aditivos habituales, especialmente emulsionantes y coloides protectores para la estabilización de la emulsión.

A continuación, se añaden monómeros a esta fase acuosa y se polimerizan en la fase acuosa. En la preparación de partículas poliméricas homogéneas, en este caso se puede añadir un éster metacrílico CH-ácido de forma continua o discontinua durante un período de tiempo.

La polimerización en emulsión se puede implementar, por ejemplo, como mini- o microemulsión, que se describen con más detalle en Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A.M. van Herk (editor), Blackwell Publishing, Oxford 2005 y J. O'Donnell, E.W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445-1454. Una miniemulsión se caracteriza habitualmente por el uso de coestabilizadores o agentes de hinchamiento, usándose a menudo alcanos o alcoholes de cadena larga. El tamaño de las gotitas en miniemulsiones está preferiblemente en el intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . El tamaño de las gotitas en microemulsiones está preferiblemente en el intervalo de menos de 1  $\mu\text{m}$ , como resultado de lo cual se pueden obtener partículas menores que un tamaño de 50 nm. En microemulsiones, a menudo se usan tensioactivos adicionales, por ejemplo, hexanol o compuestos similares.

La dispersión de la fase que contiene monómeros en la fase acuosa puede tener lugar por medios conocidos. Estos incluyen especialmente métodos mecánicos, y también el uso de ultrasonido.

En la preparación de polímeros en emulsión homogéneos, se pueden utilizar preferiblemente mezclas de monómeros que comprenden 0,5 a 30% en peso de un éster metacrílico CH-ácido de la fórmula (I).

En la preparación de polímeros núcleo-corteza, la composición de la mezcla de monómeros puede modificarse de manera escalonada, habiéndose realizado, antes de la modificación de la composición, la polimerización preferiblemente hasta una conversión de al menos 80% en peso, de forma particularmente preferible al menos 95% en peso, en cada caso referido al peso total de la mezcla de monómeros utilizada. El progreso de la reacción de polimerización en cada etapa del procedimiento se puede monitorizar de manera conocida, por ejemplo por medios gravimétricos o por medio de cromatografía de gases.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 0°C a 120°C, de forma particularmente preferible en el intervalo de 30°C a 100°C. En este caso, temperaturas de polimerización en el intervalo de más de 60°C a menos de 90°C, convenientemente en el intervalo de más de 70°C a menos de 85°C, preferiblemente en el intervalo de más de 75°C a menos de 85°C, han demostrado ser particularmente favorables.

El inicio de la polimerización se efectúa con los iniciadores que se usan habitualmente para la polimerización en emulsión. Los iniciadores orgánicos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de terc-butilo o hidroperóxido de cumeno. Los iniciadores inorgánicos adecuados son peróxido de hidrógeno y las sales de metales alcalinos y de amonio del ácido peroxodisulfúrico, especialmente el peroxodisulfato de amonio, sodio y potasio. Los sistemas iniciadores redox adecuados son, por ejemplo, combinaciones de aminas terciarias con peróxidos o disulfito de sodio y sales de metal alcalino y amónico de ácido peroxodisulfúrico, especialmente peroxodisulfato de sodio y potasio. Se pueden encontrar más detalles en la bibliografía especializada, especialmente H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" [compuestos acrílicos y metacrílicos], Springer, Heidelberg, 1967 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1, páginas 386ff, J. Wiley, New York, 1978. En el contexto de la presente invención, se prefiere especialmente el uso de iniciadores orgánicos y/o inorgánicos.

Dichos iniciadores se pueden utilizar individualmente o como una mezcla. Se usan preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 3,0% en peso basado en el peso total de los monómeros en la etapa particular. También es posible realizar preferiblemente la polimerización con una mezcla de diferentes iniciadores de polimerización con diferentes valores de semivida, con el fin de mantener constante el suministro de radicales durante el transcurso de la polimerización, y también a diferentes temperaturas de polimerización.

Preferiblemente, la mezcla se estabiliza mediante emulsionantes y/o coloides protectores. La emulsión se estabiliza preferiblemente mediante emulsionantes, con el fin de obtener una baja viscosidad de dispersión. La cantidad total de emulsionante es preferiblemente de 0,1 a 15% en peso, especialmente 1 a 10% en peso, y de forma particularmente preferible 2 a 5% en peso, referido al peso total de los monómeros utilizados. Según otro aspecto de la presente invención, se puede añadir una porción de los emulsionantes durante la polimerización.

Emulsionantes particularmente adecuados son emulsionantes aniónicos o no iónicos o mezclas de los mismos, especialmente

- alquil sulfatos, preferiblemente los que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquil- y alquilaril éter sulfatos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y 1 a 50 unidades de óxido de etileno;
- sulfonatos, preferiblemente alquilsulfonatos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquilarilsulfonatos que tienen 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, ésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monohidroxilados o alquilfenoles que tienen 4 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo; estos alcoholes o alquilfenoles también pueden opcionalmente estar etoxilados con 1 a 40 unidades de óxido de etileno;
- ésteres parciales fosfóricos y sus sales de metales alcalinos y de amonio, preferiblemente alquil- y alquilaril fosfatos que tienen 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo o alquilarilo y 1 a 5 unidades de óxido de etileno;
- éteres de alquilpoliglicol, que tienen preferiblemente 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;
- éteres de alquilarilpoliglicol, que tienen preferiblemente 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo o alquilarilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;
- copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, preferiblemente copolímeros de bloques, que tienen favorablemente 8 a 40 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Los emulsionantes aniónicos particularmente preferidos incluyen especialmente éter sulfatos de alcoholes grasos, diisooctilsulfosuccinato, lauril sulfato, parafina C15 sulfonato, pudiendo utilizarse estos compuestos generalmente como sal de metal alcalino, especialmente como sal de sodio. Estos compuestos están disponibles comercialmente, especialmente bajo los nombres comerciales Disponil® FES 32, Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 y Statexan® K1 de las compañías Cognis GmbH, Cytec Industries, Inc. y Bayer AG.

Convenientemente, los emulsionantes no iónicos son, entre otros, etoxilato de terc-octilfenol con 30 unidades de óxido de etileno, y éteres de polietilenglicol de alcoholes grasos que preferiblemente tienen 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno. Estos emulsionantes están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Triton® X 305 (Fluka), Tergitol® 15-S-7 (Sigma-Aldrich Co.), Marlipal® 1618/25 (Sasol Germany) y Marlipal® O 13/400 (Sasol Germany).

Preferiblemente, se pueden utilizar mezclas de emulsionante aniónico y emulsionante no iónico. Convenientemente, la relación en peso de emulsionante aniónico a emulsionante no iónico puede estar en el intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 2:1 a 1:10, y más preferiblemente 1:1 a 1:5. En este caso, mezclas que contienen un sulfato, especialmente un éter sulfato de alcohol graso, un lauril sulfato, o un sulfonato, especialmente un diisooctil sulfosuccinato o un parafina sulfonato como emulsionante aniónico y un etoxilato de alquilfenol o un éter de polietilenglicol de alcohol graso, que preferiblemente tienen cada uno 8 a 20 carbonos átomos en el radical alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno, han demostrado ser particularmente exitosos como emulsionantes no iónicos.

Opcionalmente, los emulsionantes también se pueden usar en mezcla con coloides protectores. Los coloides protectores adecuados incluyen polivinilacetatos parcialmente hidrolizados, polivinilpirrolidonas, carboximetil-, metil-, hidroxietil- e hidroxipropilcelulosa, almidones, proteínas, ácido poli(met)acrílico, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos, formaldehidosulfonatos de melamina, y formaldehidosulfonatos de naftaleno, copolímeros de estireno-ácido maleico y de éter vinílico-ácido maleico. Si se usan coloides protectores, se usan preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, basado en la cantidad total de los monómeros. Los coloides protectores se pueden cargar o dosificar inicialmente antes del inicio de la polimerización. El iniciador se puede cargar o dosificar inicialmente. Además, también es posible cargar inicialmente una parte del iniciador y dosificar el resto.

Preferiblemente, la polimerización se inicia calentando la mezcla a la temperatura de polimerización y dosificando el iniciador, preferiblemente en disolución acuosa. Las adiciones medidas de emulsionante y monómeros se pueden realizar por separado o como una mezcla. En el caso de la adición medida de mezclas de emulsionante y monómero, el procedimiento consiste en premezclar el emulsionante y el monómero en un mezclador conectado aguas arriba del reactor de polimerización. Preferiblemente, los restos de emulsionante y monómero que no se han cargado inicialmente se dosifican por separado después de que ha comenzado la polimerización. Preferiblemente, la adición dosificada puede comenzar 15 a 35 minutos después de que haya comenzado la polimerización.

Los polímeros en emulsión preferidos que tienen una alta proporción de polímeros insolubles se pueden obtener de la manera descrita anteriormente, siendo conocidos los parámetros de reacción para obtener un peso molecular elevado. De este modo, se puede prescindir especialmente de la utilización de reguladores de peso molecular.

El ajuste de los radios de partículas puede verse afectado, entre otros, por la proporción de emulsionantes. Cuanto mayor sea esta proporción, especialmente al inicio de la polimerización, más pequeñas serán las partículas obtenidas.

Los polímeros que se pueden obtener según el método descrito anteriormente, especialmente los polímeros en emulsión que se pueden obtener preferiblemente, son un objeto adicional de la presente invención.

Según una modificación preferida de la presente invención, un polímero en emulsión puede tener un hinchamiento de al menos 1000%, de forma particularmente preferible al menos 1400%, y lo más particularmente preferible al menos 1600% en tetrahidrofurano (THF) a 20°C. El valor del límite superior del hinchamiento no es crítico *per se*, siendo el hinchamiento preferiblemente como máximo 5000%, de forma particularmente preferible como máximo 3000%, y lo más particularmente preferible como máximo 2500%. Para determinar el hinchamiento, se almacena una muestra del polímero en emulsión secado con exclusión de oxígeno en una cantidad 200 veces mayor de THF a 20°C durante 4 horas. Como resultado, la muestra se hincha. La muestra hinchada de esta manera se separa del disolvente restante. Posteriormente, se elimina el disolvente de la muestra. Por ejemplo, una gran proporción del disolvente se puede evaporar a temperatura ambiente (20°C). Los residuos de disolvente se pueden eliminar en un armario de secado (140°C), lo que generalmente se consigue en 1 hora. El hinchamiento viene dado por el peso del disolvente absorbido por la muestra y el peso de la muestra seca. Además, la fracción soluble del polímero en emulsión viene dada por la diferencia en el peso de la muestra antes del experimento de hinchamiento y el peso de la muestra seca después del experimento de hinchamiento.

El radio de partícula de los polímeros en emulsión puede estar dentro de un amplio intervalo. De este modo, se pueden utilizar especialmente polímeros en emulsión con un radio de partícula en el intervalo de 1 a 100 nm, preferiblemente 5 a 59 nm. Según otro aspecto de la presente invención, el radio de las partículas está preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 500 nm, de forma particularmente preferible 70 a 150 nm, y lo más particularmente preferible 75 a 100 nm. El radio de las partículas se puede determinar mediante PCS (espectroscopía de correlación de fotones), refiriéndose los datos proporcionados al valor d50 (el 50% de las partículas son más pequeñas, el 50% son más grandes). Para este fin, por ejemplo, se puede utilizar un analizador de tamaño de partículas submicrónicas Beckman Coulter N5.

Los polímeros en emulsión con un factor de hinchamiento elevado presentan especialmente ventajas sorprendentes. Los polímeros en emulsión preferidos tienen un factor de hinchamiento de al menos 2, especialmente al menos 4, de forma particularmente preferible al menos 6, y lo más particularmente preferible al menos 8. Para determinar el factor de hinchamiento, en primer lugar, se mide el radio de partícula de los polímeros en emulsión en agua con el método

descrito anteriormente. Posteriormente, los polímeros en emulsión se hinchan en una mezcla de disolvente/agua (THF/agua = 90:10), y se cuantifican los tamaños de partícula (microgeles) mediante medida con el Coulter Nanosizer N5 (rsolv.). Por lo general, se añade una cantidad correspondiente de tetrahidrofurano (THF) para este fin a la dispersión, con el fin de ajustar la relación de volumen de THF/agua en la dispersión a 90:10. La medida se realiza a 20°C, hinchándose la dispersión durante 5 minutos después de la adición del disolvente (THF). El cociente de los volúmenes de partículas calculado a partir de los radios de partículas obtenidos (rsolv. y ragua) se define como el factor de hinchamiento (SF):

$$SF = \frac{r^3_{solv}}{r^3_{agua}}$$

Los polímeros en emulsión con factores de hinchamiento elevados son los que tienen una prerreticulación baja. La prerreticulación del polímero en emulsión se produce por polimerización en presencia de monómeros que comprenden más de un doble enlace polimerizable (por ejemplo, un grupo metacrilato adicional). En ocasiones, estos monómeros se denominan reticuladores, ya que permiten unir dos cadenas poliméricas entre sí. Formalmente, esto corresponde a una reticulación normal en el revestimiento de artículos; sin embargo, el momento de la reticulación, antes de la aplicación, no es deseable. Los polímeros en emulsión que se prepararon a partir de ésteres metacrílicos CH-ácidos con una baja proporción de reticuladores presentan en consecuencia un factor de hinchamiento elevado.

La temperatura de transición vítrea del polímero de la invención está preferiblemente en el intervalo de -30°C a 70°C, de forma particularmente preferible en el intervalo de -20 a 40°C, y lo más particularmente preferible en el intervalo de 0 a 25°C. La temperatura de transición vítrea puede verse influida por el tipo y la proporción de los monómeros utilizados para preparar el polímero. La temperatura de transición vítrea Tg del polímero se puede determinar aquí de manera conocida por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, la temperatura de transición vítrea Tg también se puede calcular aproximadamente de antemano mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956):

$$\frac{1}{Tg} = \frac{x_1}{Tg_1} + \frac{x_2}{Tg_2} + \dots + \frac{x_n}{Tg_n}$$

en la que  $x_n$  es la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n, y  $Tg_n$  es la temperatura de transición vítrea en kelvin del homopolímero del monómero n. El experto en la técnica puede encontrar más consejos útiles en Polymer Handbook 2ª Edición, J. Wiley & Sons, New York (1975), que da valores de Tg para los homopolímeros más comunes. En este contexto, el polímero puede tener una o más temperaturas de transición vítrea diferentes. Por tanto, estas cifras se aplican a un segmento que se puede obtener por polimerización de un éster metacrílico CH-ácido de la invención.

La arquitectura del copolímero no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. Por consiguiente, los copolímeros, especialmente los polímeros en emulsión, pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros en gradiente, copolímeros de bloques, y/o copolímeros de injerto. Los copolímeros de bloques o copolímeros en gradiente pueden obtenerse, por ejemplo, cambiando la composición de monómeros de una manera discontinua mientras la cadena está creciendo. Según un aspecto preferido de la presente invención, el polímero en emulsión es un copolímero aleatorio en el que la composición de monómeros es sustancialmente constante durante la polimerización. Sin embargo, dado que los monómeros pueden tener diferentes parámetros de copolimerización, la composición precisa puede fluctuar a lo largo de la cadena polimérica del polímero.

El polímero puede ser un polímero homogéneo que, por ejemplo, en una dispersión acuosa forma partículas con una composición consistente. En este caso, el polímero, que es preferiblemente un polímero en emulsión, puede consistir en uno o más segmentos que pueden obtenerse mediante polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I).

Según una realización adicional, el polímero en emulsión puede ser un polímero núcleo-corteza, que puede tener una, dos, tres o más cortezas. En este caso, el segmento que se puede obtener mediante polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) forma preferiblemente la corteza más externa del polímero de núcleo-corteza. La corteza se puede conectar al núcleo o a las cortezas internas mediante enlaces covalentes. Además, la corteza también se puede polimerizar sobre el núcleo o una corteza interior. En esta realización, el segmento que se puede obtener mediante polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) puede separarse y aislarse del núcleo de muchas formas mediante disolventes adecuados.

Preferiblemente, la relación en peso del segmento que se puede obtener mediante polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) al núcleo está en el intervalo de 2:1 a 1:6, de forma particularmente preferible 1:1 a 1:3.

El núcleo se puede formar preferiblemente a partir de polímeros que comprenden 50 a 100% en peso, preferiblemente 60 a 90% en peso de unidades derivadas de (met)acrilatos. En este contexto, se prefieren los ésteres de ácido

(met)acrílico, cuyo radical alcohol comprende preferiblemente 1 a 30 átomos de carbono, de forma particularmente preferible 1 a 20 átomos de carbono, y lo más particularmente preferible 1 a 10 átomos de carbono. Estos incluyen, especialmente, (met)acrilatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, y (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo.

Según una configuración particular de la presente invención, para la preparación del núcleo se puede utilizar una mezcla que comprende metacrilatos y acrilatos. De este modo, se pueden utilizar especialmente mezclas de metacrilato de metilo y acrilatos que tienen 2 a 6 átomos de carbono, tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de hexilo.

Además, los polímeros del núcleo pueden comprender los comonómeros descritos anteriormente. Según una modificación preferida, el núcleo puede estar reticulado. Esta reticulación se puede conseguir mediante el uso de monómeros con dos, tres o más dobles enlaces polimerizables por radicales.

Según un aspecto particular, el núcleo puede tener preferiblemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -30°C a 200°C, de forma particularmente preferible en el intervalo de -20°C a 150°C. La corteza del polímero en emulsión de la invención, que se puede obtener preferiblemente por polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I), puede tener preferiblemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -30°C a 70°C, de forma particularmente preferible en el intervalo de -20°C a 40°C, y más de forma particularmente preferible en el intervalo de 0°C a 25°C. Según un aspecto particular de la presente invención, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser mayor que la temperatura de transición vítrea de la corteza. Convenientemente, la temperatura de transición vítrea del núcleo puede ser al menos 10°C, preferiblemente al menos 20°C, por encima de la temperatura de transición vítrea de la corteza.

Los copolímeros obtenibles mediante polimerización de los ésteres metacrílicos CH-ácidos de la invención de la fórmula (I) pueden aislarse. Según una configuración particular de la presente invención, las dispersiones obtenibles mediante polimerización en emulsión pueden usarse como tales como composición de revestimiento.

Por consiguiente, las dispersiones acuosas son un objeto adicional de la presente invención. Las dispersiones acuosas tienen preferiblemente un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 70% en peso, de forma particularmente preferible 20 a 60% en peso. Convenientemente, la dispersión puede tener una viscosidad dinámica en el intervalo de 0,1 a 180 mPas, preferiblemente de 1 a 80 mPas, y de forma más particularmente preferible de 10 a 50 mPas, medida según DIN EN ISO 2555 a 25°C (Brookfield).

Además, las dispersiones acuosas según la invención se pueden proporcionar de formas conocidas con aditivos o componentes adicionales, para adaptar las propiedades de la composición de revestimiento a requisitos específicos. Estos aditivos incluyen especialmente adyuvantes de secado, lo que se conoce como secantes, mejoradores de flujo, pigmentos y colorantes.

Preferiblemente, las composiciones de revestimiento de la invención tienen una temperatura mínima de formación de película de como máximo 50°C, de forma particularmente preferible como máximo 35°C, y de forma más particularmente preferible como máximo 25°C, que se puede medir según DIN ISO 2115.

Las dispersiones acuosas de la presente invención se pueden utilizar especialmente como composición de revestimiento o como aditivo. Esto incluye, especialmente, pinturas, agentes de impregnación, adhesivos y/o imprimaciones. De manera especialmente preferible, las dispersiones acuosas pueden servir para la preparación de pinturas o agentes de impregnación para aplicaciones sobre madera y/o metal.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un revestimiento que se puede obtener aplicando la dispersión acuosa de la invención a un artículo a revestir, y posteriormente curándolo y secándolo. En el secado y curado se producen generalmente reacciones de reticulación con otros componentes de las dispersiones acuosas, por lo que el revestimiento de la invención comprende un copolímero reticulado. El tipo de reacciones de reticulación depende de la composición de la dispersión acuosa.

Si la dispersión acuosa de la invención contiene una cetona o un aldehído, la reticulación posterior se producirá mediante una reacción de condensación con una cetona o aldehído cuando se cura el copolímero de la invención.

En una realización adicional, el copolímero de la invención también se puede reticular posteriormente mediante una adición de Michael sobre un enlace insaturado.

En sistemas de revestimiento que contienen isocianato, también es posible que el copolímero de la invención se reticule posteriormente mediante una adición sobre un isocianato.

Los revestimientos que pueden obtenerse a partir de las composiciones de revestimiento de la invención exhiben una alta resistencia a los disolventes, siendo especialmente disueltos solo pequeñas fracciones del revestimiento por los disolventes. Los revestimientos preferidos muestran especialmente una alta resistencia a la metil isobutil cetona (MIBK). De este modo, la pérdida de peso después de un tratamiento con MIBK es preferiblemente como máximo 50%

en peso, preferiblemente como máximo 35% en peso. La absorción de MIBK es preferiblemente como máximo 300% en peso, de forma particularmente preferible como máximo 250% en peso, basado en el peso del revestimiento utilizado. Estos valores se miden a una temperatura de aproximadamente 25°C y un tiempo de contacto de al menos 4 horas, realizándose la medida sobre un revestimiento completamente seco. En este caso, el secado se produce en presencia de oxígeno, por ejemplo, aire, para permitir la reticulación.

Los revestimientos obtenidos a partir de las composiciones de revestimiento de la invención presentan una alta resistencia mecánica. La dureza del péndulo es preferiblemente de al menos 15 s, preferiblemente de al menos 25 s, medida según DIN ISO 1522.

Las dispersiones de la invención también pueden contener otros componentes, así como los polímeros en emulsión.

- 10 Se pretende que la presente invención se describa con más detalle a continuación usando los ejemplos y ejemplos comparativos, sin que esto dé lugar a ninguna restricción.

## EJEMPLOS:

### Análisis

Cromatografía de gases (GC)

- 15 Instrumento: 7820A de Agilent Technologies

Columna: DB5, 30 m, Ø 0,250 mm, película de 0,25 µm

### Programa de temperatura:

Inyección a 60°C, después mantener durante 2 min. Posteriormente calentar a 240°C a 20°C/min, y después de alcanzar esa temperatura, mantener a 240°C durante 8 min.

- 20 **Ejemplo 1: Preparación de N-(2-etilamino)-2-cianoacetamida**

Se cargan inicialmente 600 g (10,0 moles) de etilendiamina en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 500 ml. Se dosifican 248 g (2,5 moles) de cianoacetato de metilo al mismo, gota a gota en 60 minutos, de modo que la temperatura de reacción no exceda de 30°C. Durante este tiempo, el matraz de fondo redondo de cuatro bocas se enfría en un baño de agua con hielo. En el transcurso de la adición de cianoacetato de metilo, la mezcla de reacción adquiere un color cada vez más rosado, y después lila. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agita durante 90 minutos más a temperatura ambiente.

- Posteriormente, el exceso de etilendiamina se elimina a presión reducida. Para este fin, la mezcla de reacción se calienta a 100°C (temperatura del baño de aceite), y los componentes volátiles se eliminan por destilación durante un período de 2 horas a una presión de hasta 5 mbares.

El producto se obtiene como un sólido vítreo oscuro, con una pureza del 97,9% de área (determinada usando GC-RV). El rendimiento del producto es 309 g (95%).

### Ejemplo 1 Comparativo: Preparación de N,N'-etilenbismetacrilamida

- Se carga inicialmente una disolución acuosa al 40% de etilendiamina (25,5 g, 0,17 moles) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 100 ml. Se dosifican al mismo 26 g (0,17 moles) de anhídrido metacrílico, gota a gota en 60 minutos, de manera que la temperatura de reacción no exceda de 30°C. Durante este tiempo, el matraz de fondo redondo de cuatro bocas se enfría en un baño de agua con hielo. Durante la adición de anhídrido metacrílico se forma un sólido blanco.

- El sólido blanco se separa por filtración y se seca. Es N,N'-etilenbismetacrilamida con una pureza del 74,8% de área (determinada usando GC-RV). El rendimiento del producto es 20 g (60%).

### Ejemplo 2: Preparación de N-(2-cianoetilamidoetil)metacrilamida

- Se carga inicialmente una mezcla de 147 g (1,2 moles) de N-(2-etilamino)-2-cianoacetamida y 600 g (6,0 moles) de metacrilato de metilo en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 l con entrada de aire, agitador de sable, motor agitador, y columna espejada de 50 cm de largo y 29 mm de grosor con empaquetamiento aleatorio, llena con anillos Raschig 6x6. Se le añaden 7 mg (10 ppm) de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo y 0,15 g (200 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, seguido de 7,4 g de una mezcla que comprende 65,6% en peso de óxido de dioctilestaño y 34,4% en peso de titanato de tetraisopropilo.

La mezcla de reacción se calienta a reflujo, y el metanol que se forma se separa por destilación como un azeótropo a través de la columna con empaquetamiento aleatorio. Después de aproximadamente 3,5 horas, la conversión, determinada por GC, es 58%.

### **Ejemplo 3: Preparación de N-(2-cianoetilamidoetil)metacrilamida**

5 Se disuelven 312 g (2,4 moles) de N-(2-etilamino)-2-cianoacetamida del ejemplo 1 en 468 g de agua en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 2 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 500 ml. Se le añaden lentamente gota a gota 370 g (2,4 moles) de anhídrido metacrílico, formándose un precipitado marrón claro. A continuación, la mezcla de reacción se agita durante 1,5 horas adicionales a 80°C.

10 A la mezcla de reacción de color rojo oscuro transparente resultante se le eliminan a presión reducida los componentes de bajo punto de ebullición, se concentra hasta 646 g, y se le añaden 400 g de isopropanol. Esto conduce a la formación de un precipitado que se separa por filtración.

El producto se obtiene como un sólido cristalino de color pardo con una pureza del 95,0% de área (determinada usando GC-RV). El rendimiento del producto es 346 g (73,9%).

La solubilidad del producto en agua se determinó como sigue:

15 El producto se agitó con agua durante tres días a temperatura ambiente, y la composición de la fase acuosa así obtenida se determinó usando HPLC. La fase acuosa contenía 6,7% en peso del producto.

Una muestra adicional del producto se agitó con agua durante tres horas a 80°C y se enfrió de nuevo hasta temperatura ambiente. La composición de la fase acuosa así obtenida se determinó posteriormente usando HPLC. La fase acuosa contenía más de 10% en peso del producto.

20 El producto tiene una alta solubilidad en agua. Por tanto, se puede utilizar en la polimerización en emulsión incluso en ausencia de disolventes orgánicos.

### **Ejemplo 4: Preparación de N-(2-butilamino)-2-cianoacetamida**

25 Se funden 353 g (4,0 moles) de 1,4-diaminobutano a aproximadamente 30°C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 250 ml. Se le dosifican gota a gota 99 g (1,0 moles) de cianoacetato de metilo en 30 minutos, de modo que la temperatura de reacción permanece entre aproximadamente 30°C y 40°C. Durante este tiempo, el matraz de fondo redondo de cuatro bocas se enfría en un baño de agua con hielo. En el transcurso de la adición de cianoacetato de metilo, la mezcla de reacción adquiere un color amarillo cada vez más intenso. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agita durante 90 minutos adicionales a temperatura ambiente, volviéndose de color rojo la mezcla de reacción.

30 Posteriormente, el exceso de 1,4-diaminobutano se elimina a presión reducida. Para ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 100°C (temperatura del baño de aceite), y los constituyentes volátiles se eliminan por destilación durante un período de 2,5 horas a una presión de hasta 2 mbares.

El producto se obtiene como un sólido vítreo oscuro con una pureza del 89,1% de área (determinada usando GC-RV). El rendimiento del producto es 146 g (84%).

### **Ejemplo 5: Preparación de N-(2-cianoetilamidobutil)metacrilamida**

35 Se disuelven 360 g (0,93 moles) de N-(2-butilamino)-2-cianoacetamida del ejemplo 3 en 540 g de agua en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 500 ml, y se enfrían hasta 0°C en un baño de agua con hielo. Se le añaden gota a gota lentamente 143 g (0,93 moles) de anhídrido metacrílico, disueltos en 300 ml de metanol. Posteriormente, la mezcla de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente, volviéndose de color verde la mezcla de reacción.

40 La mezcla de reacción se concentra a presión reducida a 80°C y 35 mbares hasta 263 g. El residuo se disuelve en 160 g de isopropanol, y la disolución resultante se almacena a temperatura ambiente. Esto conduce a la formación de un precipitado que se separa por filtración.

45 El producto se obtiene como un sólido cristalino amarillo. La pureza es aproximadamente 94,0% de área (determinada usando GC-RV).

La solubilidad del producto en agua se determinó como sigue:

El producto se agitó con agua durante dos días a temperatura ambiente, y la composición de la fase acuosa así obtenida se determinó usando HPLC. La fase acuosa contenía 6,2% en peso del producto.

Una muestra adicional del producto se agitó con agua durante una hora a 60°C y se enfrió de nuevo hasta temperatura ambiente. La composición de la fase acuosa así obtenida se determinó posteriormente usando HPLC. La fase acuosa contenía 8,1% en peso del producto.

- 5 El producto tiene una alta solubilidad en agua. Por tanto, se puede utilizar en la polimerización en emulsión incluso en ausencia de disolventes orgánicos.

#### **Ejemplo 2 Comparativo: Preparación de N-(2-hexilamino)-2-cianoacetamida**

- 10 Se funden 465 g (4,0 moles) de 1,6-diaminohexano a aproximadamente 41°C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 250 ml. Se le dosifican gota a gota 99 g (1,0 moles) de cianoacetato de metilo en 30 minutos, de modo que la temperatura de reacción permanece entre aproximadamente 50°C y 75°C. En el transcurso de la adición de cianoacetato de metilo, la mezcla de reacción adquiere un color amarillo cada vez más intenso. Para completar la reacción, la mezcla de reacción se agita durante 90 minutos adicionales a aproximadamente 50°C hasta 75°C, volviéndose de color rojo la mezcla de reacción.

- 15 Posteriormente, el exceso de 1,6-diaminohexano se elimina a presión reducida. Para ello, la mezcla de reacción se calienta hasta 120°C (temperatura del baño de aceite), y los constituyentes volátiles se eliminan por destilación durante un período de 4 horas a una presión de hasta 2 mbares.

El producto se obtiene como un sólido vítreo oscuro con una pureza de aproximadamente 100% del área (determinada usando GC-RV). El rendimiento del producto es 172 g (94%).

#### **Ejemplo 3 Comparativo: Preparación de N-(2-cianoetilamidohehexil)metacrilamida**

- 20 Se cargan inicialmente 31 g (0,2 moles) de anhídrido metacrílico y 150 g de agua en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 1 l con agitador de sable, motor agitador, termómetro, y un embudo de adición de 500 ml, y se enfrían hasta 0°C en un baño de agua con hielo.

- 25 Se disuelven 360 g (0,93 moles) de N-(2-hexilamino)-2-cianoacetamida del ejemplo 2 comparativo en 3240 g de metanol a 60°C, y se enfrían hasta temperatura ambiente. Esta disolución se añade durante un período de 30 minutos a través del embudo de adición al anhídrido metacrílico. La temperatura de reacción se mantiene por debajo de 20°C. A continuación, la mezcla de reacción se agita durante 3 horas adicionales a temperatura ambiente.

El producto formado se detecta en la mezcla de reacción usando GC-RV, y se puede aislar por cristalización en isopropanol.

La solubilidad del producto en agua se determinó como sigue:

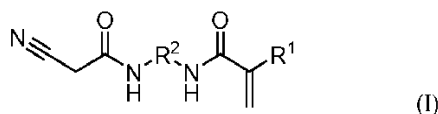
- 30 El producto se agitó con agua durante tres días a temperatura ambiente, y la composición de la fase acuosa así obtenida se determinó usando HPLC. El producto es prácticamente insoluble en agua.

Una muestra adicional del producto se agitó con agua durante tres horas a 80°C y se enfrió hasta temperatura ambiente. La composición de la fase acuosa así obtenida se determinó posteriormente usando HPLC. El producto es prácticamente insoluble en agua; solo se disuelven y detectan las impurezas del producto.

- 35 El producto tiene una solubilidad en agua muy baja. Por tanto, no se puede utilizar en la polimerización en emulsión en ausencia de disolventes orgánicos.

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula general (I):



en la que R¹ se selecciona de un átomo de hidrógeno y un grupo metilo, y

5 R² es un grupo alquileo opcionalmente sustituido de la composición



con

$$n = 2 - 4$$

$$m = 2 - 8.$$

10 2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que el grupo alquileo R² es uno de los siguientes grupos:

grupo 1,2-etileno, grupo 1,3-propileno, grupo 1,2-propileno, grupo 1,4-butileno, grupo 1,3-(2-hidroxil)propileno, grupo 1,3-(2,2-dimetil)propileno.

3. Compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que R¹ es un grupo metilo.

15 4. Copolímero obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1,0% en peso del compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, basado en el peso de la mezcla de monómeros.

5. Copolímero según la reivindicación 4, caracterizado por que la mezcla de monómeros comprende 0,5 a 90% en peso del compuesto según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,

10 a 95% en peso de al menos un monómero que comprende grupos éster,

20 0 a 10% en peso de al menos un monómero con un grupo ácido,

0 a 50% en peso de al menos un monómero de estireno, basado en el peso del copolímero.

6. Dispersión acuosa que comprende 0,1 a 90% en peso, preferiblemente 20 a 80% en peso, de manera particularmente preferible 30 a 60% en peso del copolímero según la reivindicación 4 o 5, basado en el peso de la dispersión acuosa.

25 7. Uso de la dispersión acuosa según la reivindicación 6 como composición de revestimiento, especialmente como pintura en emulsión, revestimiento transparente, aplicación de fachadas, pintura protectora, revestimiento de barcos, o revestimiento de metales.

8. Revestimiento, obtenible aplicando la dispersión acuosa según la reivindicación 6 a un artículo a recubrir y posteriormente secándolo y curándolo.

30 9. Revestimiento según la reivindicación 8, en el que la dispersión acuosa según la reivindicación 6 contiene un aldehído o una cetona que entra en una reacción de condensación con el copolímero según la reivindicación 4 o 5 durante el curado.

10. Revestimiento según la reivindicación 8, en el que la dispersión acuosa según la reivindicación 6 contiene al menos un aldehído o una cetona que entra en una reacción de condensación con el copolímero según la reivindicación 4 o 5 durante el curado.

35 11. Revestimiento según la reivindicación 8, en el que la dispersión acuosa según la reivindicación 6 contiene un isocianato que entra en reacciones de adición con el copolímero según la reivindicación 4 o 5 durante el curado.