

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 791**

51 Int. Cl.:

C08L 33/12 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011** **PCT/EP2011/073440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12084974**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011** **E 11799701 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **14.04.2021** **EP 2655508**

54 Título: **Polímero vinílico bio-renovable secuencial**

30 Prioridad:

20.12.2010 EP 10195937

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
03.12.2021

73 Titular/es:

COVESTRO (NETHERLANDS) B.V. (100.0%)
Ratelaar 39F
3434 EW, Nieuwegein, NL

72 Inventor/es:

OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y
NABUURS, TIJS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Polímero vinílico bio-renovable secuencial

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa secuencial de polímero vinílico que comprende al menos 10% en peso (preferiblemente al menos 20% en peso) de monómeros bio-renovables como se define en la reivindicación 1, a un proceso para la producción de una dispersión de polímero de este tipo y su uso para recubrimiento de sustratos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una dispersión secuencial de polímero vinílico que se obtiene preferiblemente a partir de monómeros olefinicamente insaturados bio-renovables como se define en la reivindicación 1 que forma un film a la temperatura ambiente con preferiblemente no más de pequeñas cantidades de adyuvantes de formación de film y cuyos films poseen alta flexibilidad (elasticidad) y resistencia satisfactoria al bloqueo.

Los recubrimientos tradicionales pueden ser insatisfactorios debido a que los films de polímero poseen poca flexibilidad y los recubrimientos sobre sustratos, tales como madera, que no son dimensionalmente estables, se desgarran y se desprenden. Una desventaja de las dispersiones de polímero duras es que las mismas pueden procesarse únicamente con adición de grandes cantidades de adyuvantes de formación de film, que son desventajas para la resistencia inicial al bloqueo.

La resistencia inicial al bloqueo es la tendencia a bloquearse de los recubrimientos aplicados recientemente que se han secado durante sólo un tiempo breve. Esta tendencia al bloqueo hace virtualmente imposible, por ejemplo, que los sustratos recubiertos se apilen rápidamente, y es debida a las grandes cantidades de adyuvantes de formación de film que están todavía presentes en el film aglomerante y se desprenden sólo gradualmente por los polímeros convencionales a la temperatura ambiente. Cuando el secado se lleva a cabo a la temperatura ambiente, la resistencia final al bloqueo se alcanza frecuentemente sólo al cabo de varios días.

Existe además una demanda creciente de utilización de monómeros bio-renovables a fin de mejorar la sostenibilidad de los polímeros utilizados por ejemplo en aplicaciones de recubrimiento. Teniendo en cuenta los problemas acerca del agotamiento de los recursos de combustibles fósiles o un aumento en el dióxido de carbono en el aire que plantea un problema ambiental a escala mundial en los últimos años, los métodos para producir materias primas de estos polímeros a partir de recursos de biomasa han atraído mucha atención. Dado que estos recursos son renovables y por consiguiente tienen una biomasa neutra en lo que respecta al carbono, se espera que tales métodos en particular alcancen importancia en el futuro.

EP 387664 da a conocer una dispersión acuosa de resina sintética que tiene una temperatura mínima de formación de film inferior a 50°C y que contiene un polímero en emulsión con una estructura núcleo/envoltura constituida por A) 65-90 por ciento en peso de un polímero de núcleo reticulado débilmente que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y una elongación a la rotura de al menos 150 por ciento y B) 10-35 por ciento en peso de un polímero de envoltura esencialmente no reticulado que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 60°C, siendo la temperatura de transición vítrea de dicho polímero de núcleo al menos 10°C inferior a la de dicho polímero de envoltura.

US 5.021.469 da a conocer un aglomerante, para pinturas brillantes de base acuosa que contiene, dispersadas en una fase acuosa, partículas de un polímero multifásico en emulsión constituido por (a) un material de núcleo que tiene una temperatura de transición vítrea que excede de 40°C, y (b) un material de envoltura que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 70°C.

US 4.654.397 da a conocer un proceso para la preparación de dispersiones acuosas de polímero que tienen una temperatura baja de formación de film pero proporcionan todavía films que tienen una resistencia elevada al bloqueo, y el uso de estas dispersiones de polímero como aglomerantes para materiales de recubrimiento.

EP0758364 (= WO95-29963) da a conocer un proceso para producción de una composición acuosa de polímero reticulable exenta de disolventes orgánicos que comprende un polímero A de funcionalidad ácida con Tg de 10 a 125°C y que tiene grupos funcionales reticulantes y un polímero B que tiene Tg al menos 25°C inferior a la del polímero A en combinación con un agente reticulante que tiene un balance ventajoso de MFFT y dureza Koenig.

EP0758347 (= WO95-29944) da a conocer un proceso para producción de una composición acuosa de polímero reticulable exenta de disolventes orgánicos que comprende un polímero A de funcionalidad ácida con Tg menor que 50°C y que tiene grupos funcionales reticuladores y un polímero B que tiene Tg al menos 25°C superior a la del polímero A en combinación con un agente reticulante que tiene un balance ventajoso de MFFT y dureza Koenig.

FR 2.943.351 (Arkema) describe una composición de polímero de a) un copolímero formado por i) al menos un (metacrilato de alquilo C₁₋₄ y/o acrilato de alquilo C₁₋₈); y ii) al menos un resto vinilaromático, donde el componente ii) comprende carbono derivado de biomasa como se mide por ASTM D6866.

US 2003-035869 (Li Xiawei) describe un método para identificación de productos puramente naturales (tales como la medicina china tradicional) por medida del porcentaje de ^{14}C en la muestra por medio de un aritmómetro de líquidos inflamables.

5 Ninguna de las descripciones arriba expuestas da a conocer una dispersión que tenga la combinación seleccionada de características y entidades que se definen en la invención siguiente y que se utilizan para producir una dispersión que utiliza monómeros bio-renovables como se define en la reivindicación 1 adecuados para recubrimiento que tienen una conversión ventajosa de propiedades como las expuestas anteriormente.

10 La invención tiene por objeto proporcionar un aglomerante de secado físico en forma de una dispersión acuosa de resina sintética que se seca físicamente a bajas temperaturas para proporcionar films altamente elásticos que son más o menos no pegajosos desde el comienzo.

15 La solución de este problema se encuentra en los polímeros en emulsión conforme a la invención. La designación de la fase de polímero implicada como primera fase o material de núcleo y segunda fase o material de envoltura no significa que la invención deba estar ligada a ninguna morfología particular de las partículas de látex. El término fase de polímero debe entenderse con el significado de una porción del polímero en emulsión que se prepara durante un segmento limitado temporalmente de la polimerización en emulsión, y cuya dispersión difiere de la de la fase anterior o la fase posterior. Esto se conoce también como polimerización multi-etápica.

En cualquier caso, la estructura multifásica tiene una influencia esencial sobre las propiedades del film que se forma por secado de la dispersión.

20 Se ha inventado ahora una dispersión acuosa de polímero vinílico con una combinación ventajosa de MFFT y anti-bloqueo y que se prepara adicionalmente al menos en parte a partir de monómeros bio-renovables como se define en la reivindicación 1.

Conforme a la presente invención, se proporciona una dispersión acuosa de polímero que tiene una temperatura mínima de formación de film inferior a 50°C , más preferiblemente inferior a 30°C y que comprende un polímero vinílico derivado de monómeros olefinicamente insaturados, con al menos dos fases que comprenden:

- 25 A) 40 a 90%, más preferiblemente 50 a 85% en peso, y especialmente 60 a 80% en peso, de un polímero vinílico A que tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a 30°C ; y
B) 10 a 60% en peso, más preferiblemente 15 a 50% en peso, y especialmente 20 a 40% en peso, de un polímero vinílico B que tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 50 a 130°C ;

30 donde 10% en peso (preferiblemente al menos 20% en peso) de la cantidad total de monómero utilizada para formar el polímero vinílico A y el polímero vinílico B se deriva de al menos un monómero olefinicamente insaturado bio-renovable tal que la cantidad de isótopo C-14 en el polímero A y/o el polímero B comprenden al menos aproximadamente 1,5 desintegraciones por minuto por gramo de carbono-14;

donde el porcentaje en peso de monómeros en A y B se calcula basado en la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizada para preparar el polímero A y el polímero B = 100%; y

35 en donde el polímero vinílico A comprende 0,1 a 10% en peso de al menos un monómero olefinicamente insaturado con funcionalidad ácida, donde el porcentaje en peso de monómero con funcionalidad ácida se calcula basándose en la cantidad total de monómero olefinicamente insaturado utilizada para preparar el polímero A = 100%, y en donde

40 el monómero olefinicamente insaturado bio-renovable se selecciona del grupo constituido por: a-metilenobutirolactona, a-metileno-valerolactona, a-metileno- γ -R¹-butirolactona (R¹ puede ser un alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido); itaconatos tales como itaconatos de dialquilo e itaconatos de monoalquilo bio-renovables; ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido crotonico y alquilésteres del mismo, ácido citracónico y alquilésteres del mismo, ácido metileno-malónico y sus mono- y dialquil-ésteres, anhídrido citracónico, ácido mesacónico y alquilésteres del mismo.

45 El polímero vinílico A puede ser la primera fase, en cuyo caso el polímero vinílico B es la segunda fase. Alternativamente, el polímero vinílico B puede ser la primera fase, en cuyo caso el polímero vinílico A es la segunda fase. Preferiblemente, el polímero vinílico A es la primera fase. Preferiblemente, el polímero vinílico de la segunda fase se prepara en presencia del polímero vinílico de la primera fase.

50 Preferiblemente, al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, y especialmente 70% en peso de la composición de monómeros olefinicamente insaturados utilizada para formar el polímero vinílico se deriva de al menos un monómero olefinicamente insaturado bio-renovable. Los monómeros bio-renovables pueden obtenerse totalmente o en parte a partir de recursos bio-renovables como se define en la reivindicación 1. Así, se prefiere medir también el contenido de carbono-14 para determinar la bio-renovabilidad.

55 El contenido de carbono-14 (C-14) es indicativo de la edad de un material basado en biomasa. Es conocido en la técnica que C-14, que tiene una semivida de aproximadamente 5.700 años, se encuentra en los materiales bio-renovables pero no en los combustibles fósiles. Así pues, la expresión "materiales bio-renovables" se refiere a

materiales orgánicos en los cuales el carbono procede de fuentes biológicas no fósiles. Ejemplos de materiales bio-renovables incluyen, pero sin carácter limitante, azúcares, almidones, cereales, fibras naturales, cañas de azúcar, remolachas, frutos cítricos, plantas leñosas, materiales celulósicos, lignocelulósicos, hemicelulosas, patatas, aceites vegetales, otros polisacáridos tales como pectina, quitina, levano, y pululano, y una combinación de los mismos.

- 5 El término materiales bio-renovables como se utiliza en esta memoria significa preferiblemente materiales en los que el nivel de isótopos de carbono-14 (^{14}C) en el material es comparable al nivel medio de ^{14}C en el CO_2 atmosférico (v.g. como se mide por ASTM D6866). Comparable, como se utiliza en esta memoria, significa que el valor está dentro de $\pm 6\%$ del valor de la muestra de referencia (descrito en esta memoria o en el método de ensayo estándar utilizado), más preferiblemente dentro de $\pm 5\%$, y muy preferiblemente dentro de $\pm 4\%$.

- 10 Las diferencias porcentuales para propiedades comparables en esta memoria se refieren a diferencias fraccionarias entre el material ensayado y la referencia donde la propiedad se mide en las mismas unidades y del mismo modo (es decir, si el valor a comparar se mide también como porcentaje el mismo no denota una diferencia absoluta).

Materiales bio-renovables más preferidos son aquéllos que comprenden una cantidad mínima del isótopo C-14 de tal modo que el nivel de C-14 en el material satisface uno o más de los valores descritos en esta memoria.

- 15 Los niveles de C-14 pueden determinarse por medida de su proceso de desintegración (desintegraciones por minuto y por gramo de carbono o dpm/gC) mediante conteo por centelleo de líquido. En una realización de la presente invención, el polímero A y/o el polímero B comprenden al menos aproximadamente 1,5 dpm/gC (desintegraciones por minuto por gramo de carbono) de carbono-14, más preferiblemente al menos 2 dpm/gC, muy preferiblemente al menos 2,5 dpm/gC, y especialmente al menos 4 dpm/gC.

- 20 Los monómeros bio-renovables olefinicamente insaturados como se define en la reivindicación 1 pueden aportar adicionalmente una contribución a las propiedades mejoradas de recubrimiento.

Propiedades mejoradas pueden incluir resistencia térmica, estabilidad coloidal, compatibilidad con pigmentos, actividad superficial, resistencia al bloqueo y MFFT reducida dependiendo de los monómeros utilizados.

- 25 El sistema de monómeros utilizado para la preparación del polímero vinílico A y el polímero vinílico B es cualquier combinación adecuada de monómeros olefinicamente insaturados que sea susceptible de copolimerización (con inclusión de los monómeros bio-renovables como se definen en la reivindicación 1 que pueden tener también, por supuesto, funcionalidad ácida, ser reticulantes, etc. como se describe más adelante).

- 30 La expresión monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida denota tales monómeros que llevan un grupo con funcionalidad ácida y/o un grupo formador de ácido que produce, o puede convertirse subsiguientemente en, dicho grupo con funcionalidad ácida (tal como un anhídrido, v.g. anhídrido metacrílico o anhídrido maleico), o un ácido.

- 35 Típicamente, los co-monómeros portadores de ácido son monómeros acrílicos carboxi-funcionales u otros monómeros etilénicamente insaturados portadores de carboxilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido fumárico. Podrían utilizarse también, v.g. monómeros portadores de ácido sulfónico, tales como ácido estireno-p-sulfónico (o el cloruro de estireno-p-sulfonilo correspondiente). Un monómero portador de ácido podría polimerizarse como el ácido libre o como una sal, v.g., las sales de NH_4 o de metal alcalino del ácido etilmetacrilato-2-sulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, o los ácidos libres correspondientes.

Preferiblemente, el monómero olefinicamente insaturado con funcionalidad ácida se selecciona del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico y ácido fumárico.

- 40 Preferiblemente, el polímero vinílico A comprende 0,5 a 9% en peso, más preferiblemente 1 a 8% en peso y especialmente 2 a 5% en peso de al menos un monómero olefinicamente insaturado con funcionalidad ácida.

Preferiblemente, el polímero vinílico B comprende menos de 5% en peso de cualesquiera monómeros con funcionalidad ácida y preferiblemente menos de 2% en peso, y en algunas realizaciones preferidas nada en absoluto.

- 45 Otros monómeros no reticulantes y sin funcionalidad ácida que pueden copolimerizarse con los monómeros ácidos incluyen ésteres acrilato y metacrilato y estirenos; así como dienos tales como 1,3-butadieno e isopreno, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, y alcanos de vinilo. Los metacrilatos incluyen alquilésteres normales o ramificados de alcoholes C1 a C12 y ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y metacrilato de n-butilo, y metacrilatos de cicloalquilo (usualmente C5 a C12), tales como metacrilato de isobornilo y metacrilato de ciclohexilo. Los acrilatos incluyen alquilésteres normales y ramificados de alcoholes C1 a C12 y ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, y acrilato de 2-etilhexilo, y acrilatos de cicloalquilo (usualmente C5-C12) tales como acrilato de isobornilo y acrilato de ciclohexilo. Los estirenos incluyen estireno propiamente dicho y los diversos estirenos sustituidos, tales como alfa-metil-estireno y t-butil-estireno. Pueden polimerizarse también nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, así como haluros olefinicamente insaturados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilo.
- 50

- Monómeros funcionales que imparten susceptibilidad de reticulación (abreviadamente monómeros reticulantes) incluyen epoxi- (usualmente glicidil) e hidroxialquil- (usualmente C1-C12, v.g. hidroxietil) metacrilatos y acrilatos de hidroxietilo, así como monómeros con funcionalidad ceto o aldehído tales como acroleína, metacroleína y vinil-metil-cetona, los acetoacetoxi-ésteres de acrilatos y metacrilatos (usualmente C1-C12) de hidroxialquilo tales como metacrilato y acrilato de acetoacetoxietilo, así como amidas que contienen grupo ceto tales como diacetona-acrilamida. El propósito de la utilización de dicho monómero funcional es proporcionar susceptibilidad de reticulación subsiguiente en el sistema polímero resultante como se ha expuesto. (En principio, el monómero funcional utilizado para impartir susceptibilidad de reticulación podría ser un monómero portador de ácido, pero esto no es usual).
- Preferiblemente, el polímero vinílico A comprende 0,5 a 20% en peso de al menos un monómero reticulante que contiene al menos dos grupos olefínicamente insaturados.
- Preferiblemente, el polímero vinílico B comprende 0,1 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso, y particularmente 1 a 10% en peso de monómeros reticulantes.
- Los monómeros promotores de adhesión incluyen amino, urea, o grupos N-heterocíclicos. Como es conocido por los expertos en la técnica, esta propiedad puede conseguirse también por iminación, es decir reacción de los grupos ácidos con propilen-imina.
- Preferiblemente, el polímero vinílico A comprende 0,4 a 6% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado con una funcionalidad promotora de adhesión en estado húmedo.
- El polímero vinílico A tiene preferiblemente un peso molecular comprendido dentro del intervalo de 20.000 a 6.000.000 g/mol, preferiblemente más de 80.000 g/mol y muy preferiblemente más de 100.000 g/mol. Más preferiblemente, el límite superior no excede de 4.000.000 g/mol.
- El polímero vinílico B tiene preferiblemente un peso molecular comprendido dentro del intervalo de 20.000 a 6.000.000 g/mol, preferiblemente más de 80.000 g/mol y muy preferiblemente más de 100.000 g/mol. Más preferiblemente, el límite superior no excede de 4.000.000 g/mol.
- Preferiblemente, el polímero vinílico A tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a 20°C.
- Preferiblemente, el polímero vinílico B tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 65 a 110°C.
- Preferiblemente, la dispersión de polímero contiene partículas de látex que tienen un diámetro de 30 a 900 nanómetros (nm), particularmente 60 a 300 nm. La distribución de tamaños de partícula puede ser unimodal, bimodal, o polimodal. Dispersiones que tienen distribuciones de tamaño de partícula bi- o poli-modal pueden producirse de acuerdo con el método descrito en DE 3.147.008 o US 4.456.726.
- En una realización preferida, la dispersión de polímero conforme a la invención se mezcla con una segunda emulsión que comprende polímero polivinílico con una Tg de al menos 60°C, más preferiblemente al menos 80°C (un polímero polivinílico de alta Tg). El tamaño medio de partícula de la segunda emulsión es preferiblemente menor que 200 nm, más preferiblemente menor que 80 nm, y muy preferiblemente entre 30 y 75 nm. La ratio en peso de emulsión conforme a la invención y el polímero polivinílico de Tg alta está comprendida preferiblemente entre 97,5:2,5 y 75:25, más preferiblemente entre 95:5 y 85:15 (basada en polímero sólido).
- En una realización preferida, se proporciona una dispersión acuosa de polímero que tiene una temperatura de formación de film mínima inferior a 30°C, que comprende un polímero vinílico derivado de monómeros olefínicamente insaturados, con al menos dos fases que comprenden:
- A) 60 a 80% en peso de un polímero vinílico A que tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a 20°C; y
 - B) 20 a 40% en peso de un polímero vinílico B que tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 65 a 110°C;
- en donde el polímero vinílico A comprende 2 a 5% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado con funcionalidad ácida, y
- en donde al menos 50% en peso de la composición de monómero utilizada para formar el polímero vinílico A y el polímero vinílico B se deriva de al menos un monómero olefínicamente insaturado bio-renovable como se define en la reivindicación 1.
- Si el polímero vinílico A se produce en la segunda fase, entonces preferiblemente el polímero vinílico A tiene al menos 80%, más preferiblemente al menos 100% y muy preferiblemente 110% del índice de acidez del polímero vinílico B que se produce en la primera fase, y esto contribuye a afectar a la morfología de las partículas a fin de obtener una formación de film satisfactoria.
- Conforme a una realización de la invención, se proporciona también un proceso para obtener una dispersión acuosa de polímero como se define en esta memoria, proceso que comprende los pasos:

- a) un primer paso de polimerización, para formar un polímero vinílico de primera fase;
- b) un segundo paso de polimerización en presencia del polímero vinílico resultante de la primera fase del paso a) para formar un polímero vinílico de segunda fase.

5 El polímero vinílico de la primera fase puede formarse utilizando polimerización en emulsión. Un proceso de este tipo es extremadamente bien conocido y no precisa ser descrito con mayor detalle. Baste con decir que dicho proceso en emulsión implica dispersar los monómeros en un medio acuoso y conducir la polimerización utilizando un iniciador de radicales libres (normalmente soluble en agua) y con empleo de calentamiento apropiado (v.g. 30 a 120°) y agitación (removido).

10 La polimerización en emulsión acuosa puede efectuarse con utilización de agentes emulsionantes (surfactantes) convencionales tales como emulsionantes aniónicos y/o no iónicos. La cantidad utilizada es preferiblemente baja, con preferencia 0,3 a 2% en peso, más usualmente 0,3 a 1% en peso basado en el peso de monómeros totales cargados.

La polimerización en emulsión acuosa puede emplear iniciadores convencionales de radicales libres tales como peróxidos, persulfatos y sistemas rédox como son bien conocidos en la técnica. La cantidad de iniciador utilizada es generalmente 0,05 a 3% basada en el peso de monómeros totales cargados.

15 El proceso de polimerización en emulsión acuosa puede llevarse a cabo utilizando un proceso de lotes "todo-en-uno" (es decir un proceso en el cual todos los componentes a emplear están presentes en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización) o un proceso de semi-lotes en el cual uno o más de los componentes empleados (usualmente al menos uno de los monómeros), se alimenta total o parcialmente al medio de polimerización durante la polimerización. Aunque no se prefieren, podrían utilizarse también en principio procesos totalmente continuos. Preferiblemente, se emplea un proceso de semi-lotes.

La técnica de polimerización empleada puede ser, por supuesto, tal que se forme un polímero de peso molecular bajo, v.g. por empleo de un agente de transferencia de cadena tal como uno seleccionado de mercaptanos (tioles), ciertos halohidrocarburos y alfa-metil-estireno; o polimerización catalítica de transferencia de cadena utilizando por ejemplo complejos de quelatos de cobalto como es bastante convencional. Alternativamente, puede utilizarse un proceso controlado de polimerización por radicales, por ejemplo haciendo uso de un nitróxido apropiado o un compuesto tiocarbonílico tal como ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, y xantatos, a fin de mediar la polimerización por ejemplo una polimerización mediada por nitróxidos (NMP), proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT), o polimerización radical de transferencia de átomos (ATRP).

20 La polimerización se realiza preferiblemente por regla general en condiciones ácidas, es decir $\text{pH} < 7$, aunque la realización de la polimerización puede hacerse también a pH mayor. Preferiblemente, el pH aumenta al final del proceso de polimerización. Eso puede hacerse con aminas (orgánicas) y/o con bases inorgánicas. Ejemplo de tales bases incluyen aminas orgánicas tales como trietilaminas (v.g. trietilamina, tributilamina), morfina y alcanolaminas, y bases inorgánicas tales como amoníaco, NaOH, KOH, y LiOH. Por supuesto, el medio acuoso que contiene el polímero vinílico A puede ser ya alcalino (o suficientemente alcalino) de tal modo que los grupos ácidos (tales como grupos carboxilo) llegan a neutralizarse sin necesidad de añadir positivamente una base para aumentar el pH, o los grupos ácidos pueden ser o incluir grupos ácidos muy fuertes tales como grupos ácido sulfónico (pK_a 1 a 2) de tal modo que puede no ser necesaria la neutralización. Además, es posible que los monómeros ácidos se polimericen en forma de sal más bien que como el ácido libre.

30 En una realización de la invención, es posible utilizar también un proceso de polimerización en gradiente como se describe por ejemplo en EP 1.434.803 para realizar al menos parte de la primera y la segunda fase. La alimentación del monómero de la segunda fase se inicia preferiblemente después de completarse en un 20 a 80% la alimentación de los monómeros de la primera fase.

El proceso de polimerización preferido es un proceso secuencial. No obstante, es posible que las alimentaciones separadas de monómeros se alimenten al reactor (parcialmente) de modo simultáneo. Esto puede hacerse por ejemplo durante menos del 90% del tiempo de alimentación de monómeros total, más preferiblemente menos de 70%, muy preferiblemente menos de 50% del tiempo de alimentación de monómeros total, y de modo especialmente preferido menos de 5% del tiempo de eliminación de monómeros total.

En una realización preferida, cuando se utiliza > 30% en peso de itaconato de dialquilo, como itaconato de dimetilo, los monómeros se alimentan preferiblemente al reactor durante la polimerización, con un tiempo de alimentación preferido > 60 minutos, más preferiblemente > 120 minutos y muy preferiblemente > 150 minutos.

En una realización preferida de la invención, la dispersión de polímero de la invención contiene malonatos de dialquil-metilideno como comonómero parcialmente bio-renovable. El pH de la alimentación de monómeros y de la fase del reactor se mantiene ácido (es decir $\text{pH} < 7$, más preferiblemente, sin embargo, $\text{pH} < 5$, y muy preferiblemente $\text{pH} < 4$). Preferiblemente, la concentración de malonato de dialquil-metilideno es al menos 25% referida al peso total de polímero sólido en la dispersión de polímero. Se prefiere que la totalidad del monómero malonato de dialquil-metilideno se copolimerice en el polímero vinílico A o el polímero vinílico B.

En otra realización adicional preferida de la invención, la fase del reactor se tampona a $\text{pH} > 7$, más preferiblemente a $\text{pH} > 7,5$, muy preferiblemente a $\text{pH} > 8$, mientras que la alimentación de monómeros se mantiene ácida, si bien el resto de las condiciones se aplican como se ha descrito arriba.

5 La polimerización para producir el polímero vinílico de la segunda fase podría llevarse a cabo también utilizando un agente de transferencia de cadena.

Preferiblemente, las dispersiones de la invención tienen niveles de VOC inferiores a 100 g/L y más preferiblemente menores que 80 g/L, muy preferiblemente menores que 50 g/L, y especialmente menores que 20 g/L de componentes orgánicos volátiles (VOC) tales como disolventes coalescentes.

10 En otra realización de la invención, las alimentaciones de monómeros que se utilizan en el paso de polimerización de los polímeros vinílicos A y B pueden comprender entre 0,2 y 20% en peso de agente coalescente, más preferiblemente entre 0,5 y 10% en peso, basado en el peso total de los monómeros respectivos a polimerizar para formar cada uno de los polímeros vinílicos A o B. En un caso más preferido, únicamente la alimentación de monómeros que se utiliza para preparar el polímero vinílico B comprende un agente coalescente.

15 Agentes coalescentes preferidos pueden ser, pero sin carácter limitante, etilenglicol-éteres, propilenglicol-éteres, tales como por ejemplo propilenglicol-metil-éter, propilenglicol-etil-éter, propilenglicol-butil-éter, etilenglicol-metil-éter, etilenglicol-etil-éter, etilenglicol-butil-éter, dietilenglicol-éteres, tales como dietilenglicol-metil-éter, dietilenglicol-etil-éter, dietilenglicol-butil-éter, (di)propilen-glicol-ésteres o (di)etilenglicol-ésteres, tales como acetato de propilen-glicol-metil-éter, acetato de dipropilen-glicol-metil-éter, acetato de etilenglicol-metil-éter, o acetato de dietilenglicol-butil-éter. Otros ejemplos de agentes coalescentes son, por ejemplo, Texanol (de Eastman), o Dowanol MPA (acetato de metoxipropilo).

Si están presentes monómeros reticulantes, entonces preferiblemente la cantidad de agente reticulante que se emplea es tal que la ratio del número de grupos reticuladores presentes en el polímero vinílico de la primera fase y (si se emplea) en el polímero vinílico de la segunda fase al número de grupos reactivos (para propósitos reticulante) en el agente reticulante está comprendida dentro del intervalo de 10/1 a 1/3, preferiblemente 2/1 a 1/1,5.

25 El reticulador se combina usualmente con la dispersión acuosa por adición del mismo a ella después de la preparación del polímero vinílico de la segunda fase (y algunas veces inmediatamente antes del uso de la dispersión), aunque en principio aquél puede combinarse también por realización de la polimerización del polímero vinílico de la segunda fase en presencia del agente reticulante. En principio puede utilizarse también una combinación de ambos recursos de incorporación.

30 Se apreciará que el polímero vinílico A y opcionalmente el polímero vinílico B poseen grupos funcionales para impartir susceptibilidad de reticulación latente a la dispersión (es decir de tal modo que tenga lugar reticulación v.g. después de la formación de un recubrimiento de la misma) cuando se combina con el agente reticulante. Por ejemplo, uno o ambos polímeros podrían llevar grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y formularse subsiguientemente en la dispersión con un agente reticulante tal como un poliisocianato, melamina, o glicolurilo; o los grupos funcionales en uno o ambos polímeros podrían incluir grupos carbonilo ceto o aldehído y el reticulador formulador subsiguientemente en el paso c) podría ser una poliamina o polihidrazida tal como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isoforona-diamina y 4,7-dioxadecano-1,10-diamina. Se indicará que tales agentes reticulantes pueden realizar la reticulación en virtud de la formación de enlaces covalentes.

40 Conforme a una realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de la dispersión acuosa de recubrimiento de polímero, proceso que comprende los pasos siguientes:

- a) un primer paso de polimerización, para formar un polímero vinílico de primera fase;
- b) un segundo paso de polimerización en presencia del polímero vinílico resultante de la primera fase del paso a) para formar un polímero vinílico de segunda fase.

45 Opcionalmente, el proceso incluye c) un paso de neutralización antes/después o durante el paso b).

Opcionalmente, el proceso incluye un paso de iminación d) posterior al tratamiento con alquilen-iminas como por ejemplo propilen-imina) que puede mejorar notablemente la adición en estado húmedo.

50 Opcionalmente, el proceso incluye e) la adición de un agente reticulante después del paso de polimerización a) y/o el paso b), siendo dicho agente reticulante capaz de reaccionar con cualesquiera grupos funcionales reticulantes del polímero vinílico A y/o el polímero vinílico B después del secado subsiguiente de la dispersión de recubrimiento para efectuar la reticulación por enlace covalente.

55 La temperatura mínima de formación de film (MFFT) de una dispersión como se utiliza en esta memoria es la temperatura a la que la dispersión forma un recubrimiento o film liso y exento de grietas utilizando DIN 53787 y utilizando en caso aplicable una barra Sheen MFFT SS3000.

La dureza Koenig como se utiliza en esta memoria es una medida estándar de dureza, siendo una determinación del modo en que las propiedades viscoelásticas de un film formado a partir de la dispersión ralentizan un movimiento oscilante que deforma la superficie del film, y se mide conforme a DIN 53157 NEN 5319.

Como es bien sabido, la temperatura de transición vítrea de un polímero es la temperatura a la cual el mismo cambia de un estado vítreo y quebradizo a un estado plástico semejante al caucho. Las temperaturas de transición vítrea pueden determinarse experimentalmente utilizando calorimetría de barrido diferencial DSC, tomando el pico de la curva derivada como Tg, o calcularse a partir de la ecuación de Fox. Así, la Tg, en grados Kelvin, de un copolímero que tiene "n" comonómeros copolimerizados viene dada por las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y la Tg del homopolímero (en grados Kelvin) derivada de cada comonómero conforme a la ecuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

La Tg calculada en grados Kelvin puede convertirse fácilmente a grados C.

El contenido de sólidos de una dispersión acuosa de la invención está comprendido usualmente dentro del intervalo que va desde aproximadamente 20 a 65% en peso sobre una base de peso total, más usualmente 30 a 55% en peso. El contenido de sólidos puede, en caso deseado, ajustarse por adición de agua o eliminación de agua (v.g. por destilación o ultrafiltración). El valor de pH de la dispersión de la invención puede ser de 2 a 10 y en la mayoría de los casos es de 6 a 9,5.

Las dispersiones acuosas de la invención pueden utilizarse en diversas aplicaciones y para tales propósitos pueden combinarse o formularse opcionalmente con otros aditivos o componentes tales como antiespumantes, agentes de control de la reología, espesantes, agentes dispersantes y estabilizadores (usualmente surfactantes), agentes humectantes, cargas, extendedores, fungicidas, bactericidas, disolventes coalescentes y humectantes (aunque normalmente no se requieren disolventes), plastificantes, agentes anticongelantes, ceras y pigmentos.

La dispersión de la invención puede contener también otros polímeros tales como polímeros vinílicos, compuestos alquídicos (saturados o insaturados), poliésteres y/o poliuretanos. Éstos incluyen partículas de Tg baja o alta e incluyen preferiblemente partículas con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm). Éstas pueden mezclarse en la dispersión para mejorar la formación de film si se utilizan partículas de Tg baja (< 30°C) y para mejorar la resistencia al bloqueo del recubrimiento resultante si se utilizan partículas de Tg alta (> 50°C).

Las dispersiones acuosas pueden v.g. utilizarse formuladas adecuadamente en caso necesario, para la provisión de films, pulimentos, barnices, lacas, pinturas, tintas y adhesivos. No obstante, las mismas son particularmente útiles y adecuadas para proporcionar la base de recubrimientos protectores para sustratos de madera (v.g. suelos de madera), y sustratos de plásticos, papel y metal.

Las dispersiones, una vez aplicadas, pueden dejarse secar naturalmente a la temperatura ambiente, o el proceso de secado puede acelerarse por medio de calor. La reticulación puede desarrollarse dejando en reposo durante un periodo prolongado a la temperatura ambiente (varios días) o por calentamiento a una temperatura elevada (v.g. 50°C) durante un periodo de tiempo mucho más corto.

En otra realización preferida de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende opacificadores, que pueden incluir dióxido de titanio, carbonato de calcio y partículas huecas tales como Ropaque™.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende una composición aglomerante como se describe en la realización anterior combinada con partículas huecas de Ropaque™. Ejemplos de estas partículas huecas incluyen Ropaque™ ULTRA, Ropaque™ ULTRA E, Ropaque™ ULTRA EF, o Ropaque™ DUAL, suministradas todas ellas por DOW.

La utilidad preferida de la presente invención comprende como composición de recubrimiento.

Los términos 'sustituyente opcional' y/o 'sustituido opcionalmente' como se utilizan en esta memoria (a no ser que vayan seguidos por una lista de otros sustituyentes) significan uno o más de los grupos siguientes (o sustitución por estos grupos): carboxi, sulfo, formilo, hidroxilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, metilo, metoxi y/o combinaciones de los mismos. Estos grupos opcionales incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los grupos arriba mencionados (v.g. amino y sulfonilo si están unidos directamente uno a otro representan un grupo sulfamoilo). Sustituyentes opcionales preferidos comprenden: carboxi, sulfo, hidroxilo, amino, mercapto, ciano, metilo, halo, trihalometilo y/o metoxi.

Los términos sinónimos 'sustituyente orgánico' y 'grupo orgánico' como se utilizan en esta memoria (abreviados también aquí a "órgano") denotan cualquier resto univalente o multivalente (unido opcionalmente a uno o más restos distintos) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos diferentes. Grupos

orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (conocidos también como grupos de organoelementos) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que son por tanto orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto de carbono (por ejemplo grupos organotio). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativa o adicionalmente grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, con indiferencia del tipo funcional, que tenga una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos pueden comprender también grupos heterociclilo que comprenden grupos univalentes formados por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de anillo de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tiene como miembros de anillo átomos de al menos dos elementos diferentes, siendo en este caso uno de ellos carbono). Preferiblemente, los átomos distintos de carbono en un grupo orgánico pueden seleccionarse de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre.

Los grupos orgánicos más preferidos comprenden uno o más de los restos que contienen carbono siguientes: alquilo, alcoxi, alcanilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos; opcionalmente en combinación con uno o más de los restos que contienen heteroátomos siguientes: oxi, tio, sulfinilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los restos arriba mencionados que contienen carbono y/o heteroátomos (v.g. alcoxi y carbonilo si están unidos directamente uno a otro representan un grupo alcocicarbonilo).

El término 'grupo hidrocarbonado' como se utiliza en esta memoria es un subgrupo de un grupo orgánico y denota cualquier resto univalente o multivalente (unido opcionalmente a uno o más restos distintos), que está constituido por uno o más átomos de hidrógeno y uno o más átomos de carbono y puede comprender uno o más restos saturados, insaturados y/o aromáticos. Los grupos hidrocarbonados pueden comprender uno o más de los grupos siguientes. Los grupos hidrocarbilo comprenden grupos univalentes formados por eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (por ejemplo alquilo). Los grupos hidrocarbilenos comprenden grupos divalentes formados por eliminación de dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no están implicadas en un enlace doble (por ejemplo alquilenilo). Los grupos hidrocarbolideno comprenden grupos divalentes (que pueden representarse por "R₂C=") formados por eliminación de dos átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo, cuyas valencias libres están implicadas en un enlace doble (por ejemplo alquilideno). Los grupos hidrocarbolidino comprenden grupos trivalentes (que pueden representarse por "RC≡"), formados por eliminación de tres átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo cuyas valencias libres están implicadas en un enlace triple (por ejemplo alquilidino). Los grupos hidrocarbonados pueden comprender también enlaces simples saturados carbono-carbono (v.g. en grupos alquilo); enlaces insaturados dobles y/o triples carbono-carbono (v.g. en grupos alqueniilo y alquiniilo respectivamente); grupos aromáticos (v.g. en grupos arilo) y/o combinaciones de los mismos dentro del mismo resto y en caso indicado pueden estar sustituido con otros grupos funcionales.

El término 'alquilo' o su equivalente (v.g. 'alk') como se utiliza en esta memoria puede reemplazarse fácilmente, en caso apropiado y a no ser que el contexto indique claramente lo contrario, por términos que abarcan cualquier otro grupo hidrocarbonado tal como los descritos en esta memoria (v.g. que comprenden enlaces dobles, enlaces triples, restos aromáticos (tales como respectivamente alqueniilo, alquiniilo y/o arilo) y/o combinaciones de los mismos (v.g. aralquilo) así como cualquier especie química hidrocarbonada multivalente que une dos o más restos (tales como radicales divalentes hidrocarbilenos, v.g. alquilenilo).

Cualquier grupo o resto radical mencionado en esta memoria (v.g. como sustituyente) puede ser un radical multivalente o monovalente a no ser que se indique otra cosa o el contexto indique claramente otra cosa (v.g. un resto hidrocarbilenilo divalente que une dos restos distintos). No obstante, cuando se indica en esta memoria tales grupos monovalentes o multivalentes pueden comprender también sustituyentes opcionales. Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en el cual la cadena puede ser totalmente o en parte lineal, ramificada y/o formar un anillo (con inclusión de anillos espiro y/o condensados). El número total de ciertos átomos se especifica para ciertos sustituyentes como por ejemplo C₁-Nórgano, que significa un resto orgánico que comprende de 1 a N átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas de esta memoria, si uno o más sustituyentes no se indican como unidos a cualquier átomo particular en un resto (v.g., en una posición particular a lo largo de una cadena y/o anillo) el sustituyente puede reemplazar cualquier H y/o puede estar localizado en cualquier posición disponible en el resto que es químicamente adecuado y/o eficaz.

Preferiblemente, cualquiera de los grupos orgánicos enumerados en esta memoria comprenden de 1 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 18. Se prefiere particularmente que el número de átomos de carbono en un grupo orgánico sea de 1 a 12, especialmente de 1 a 10 inclusive, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono.

Como se utilizan en esta memoria, los términos químicos (distintos de los nombres IUPAC para compuestos identificados específicamente) que comprenden características que se dan entre paréntesis - tales como (alquil) acrilato, (met) acrilato y/o (co)polímero - denotan que la parte entre paréntesis es opcional cuando lo dicta el contexto; así, por ejemplo, el término (met)acrilato denota a la vez metacrilato y acrilato.

Ciertos restos, especies químicas, grupos, unidades repetidas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se utilizan en alguna parte o la totalidad de la invención como se describen en esta memoria pueden existir como una o más formas diferentes tales como cualquiera de las indicadas en la lista no exhaustiva siguiente: estereoisómeros (tales como enantiómeros (v.g. formas E y/o Z),

diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (v.g. formas ceto y/o enol), conformadores, sales, iones híbridos, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos corona, criptandos/cryptatos, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, compuestos intersticiales, complejos de ligandos, complejos organometálicos, complejos no estequiométricos, aductos $\pi(\pi)$, solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones polímeras [tales como homo- o copolímeros, polímeros aleatorios, de injerto y/o de bloques, polímeros lineales y/o ramificados; v.g. en estrella y/o con ramificaciones laterales), polímeros reticulados y/o en red, polímeros obtenibles a partir de unidades repetidas di- y/o tri-valentes, dendrímeros, polímeros de tacticidad diferente (v.g. polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polimorfos (tales como formas intersticiales, formas cristalinas y/o formas amorfas), fases diferentes, soluciones sólidas; y/o combinaciones de los mismos y/o mezclas de los mismos en caso posible. La presente invención comprende y/o utiliza la totalidad de dichas formas que son eficaces como se define en esta memoria.

Los polímeros de la presente invención se pueden preparar a partir de uno o más precursores de polímeros adecuados que pueden ser orgánicos y/o inorgánicos y comprenden cualesquiera (co)monómero(s) adecuados, (co)polímero(s) [con inclusión de homopolímero(s)] y mezclas de los mismos que comprenden restos que son capaces de formar un enlace con el o cada uno de los precursores de polímero para proporcionar extensión de cadena y/o reticulación con otro de los o de cada uno de los precursores de polímero por la vía de uno o más enlaces directos como se indica en esta memoria.

Los precursores de polímero de la invención pueden comprender uno o más monómero(s), oligómero(s), polímero(s); mezclas de los mismos y/o combinaciones de los mismos que tienen funcionalidad polimerizable adecuada.

Un monómero es un compuesto sustancialmente monodisperso de peso molecular bajo (por ejemplo menor que mil daltons) que es capaz de polimerizarse.

Un polímero es una mezcla polidispersa de macromoléculas de peso molecular grande (por ejemplo muchos miles de daltons) preparada por un método de polimerización, donde las macromoléculas comprenden la repetición múltiple de unidades más pequeñas (que pueden ser en sí mismas monómeros, oligómeros y/o polímeros) y donde (a no ser que las propiedades sean críticamente dependientes de detalles finos de la estructura molecular) la adición o eliminación de una o un pequeño número de las unidades tiene(n) un efecto insignificante sobre las propiedades de la macromolécula.

Un oligómero es una mezcla polidispersa de moléculas que tienen un peso molecular intermedio entre un monómero y un polímero, comprendiendo las moléculas una pequeña pluralidad de unidades monómeras tal que la eliminación de una o un pequeño número de las mismas podría variar significativamente las propiedades de la molécula.

Dependiendo del contexto, el término polímero puede abarcar o no oligómero.

El precursor de polímero de y/o utilizado en la invención se puede preparar por síntesis directa o (si el precursor del polímero es en sí mismo polímero) por polimerización. Si se utiliza un polímero polimerizable como precursor de polímero de y/o utilizado en la invención, se prefiere que dicho precursor de polímero tenga una polidispersidad baja, y más preferiblemente que sea sustancialmente monodisperso, a fin de minimizar las reacciones secundarias, el número de sub-productos y/o la polidispersidad en cualquier material polímero formado a partir de este precursor de polímero. El o los precursores de polímero pueden ser sustancialmente no reactivos a las temperaturas y presiones normales.

Excepto donde se indica en esta memoria, los polímeros y/o precursores de polímeros que son a su vez polímeros de y/o se utilizan en la invención pueden (co)polimerizarse por cualquier medio de polimerización adecuado bien conocido por los expertos en la técnica. Ejemplos de métodos adecuados comprenden: iniciación térmica, iniciación química por adición de agentes adecuados; catálisis; y/o iniciación utilizando un iniciador opcional seguido por irradiación, por ejemplo con radiación electromagnética (iniciación foto-química) a una longitud de onda adecuada tal como UV; y/o con otros tipos de radiación tales como haces electrónicos, partículas alfa, neutrones y/u otras partículas.

Los sustituyentes en la unidad repetitiva de un polímero y/u oligómero se pueden seleccionar para mejorar la compatibilidad de los materiales con los polímeros y/o resinas en las cuales pueden formularse los mismos y/o incorporarse para los usos descritos en esta memoria. Así pues, el tamaño y la longitud de los sustituyentes pueden seleccionarse para optimizar el enmarañamiento físico o interposición con la resina o pueden comprender o no otras entidades reactivas capaces de reaccionar químicamente y/o reticularse con tales otras resinas en caso apropiado.

La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación, pero sin carácter limitante en absoluto, por referencia a los ejemplos 2 a 5 que siguen. A no ser que se especifique otra cosa, todas las partes, porcentajes, y ratios están basadas en peso.

Diversas marcas comerciales registradas, otras designaciones y/o abreviaturas se utilizan en esta memoria para designar algunos de los ingredientes utilizados para preparar polímeros y composiciones de la invención. Éstos se identifican a continuación por su nombre químico y/o su nombre comercial y opcionalmente su fabricante o suministrador del cual están disponibles comercialmente. No obstante, en el caso en que no se dé un nombre químico y/o suministrador de un material descrito en esta memoria, el mismo puede encontrarse fácilmente por ejemplo en la

bibliografía de referencia bien conocida por los expertos en la técnica; tal como: 'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents', Rock Road, Glen Rock, N.J. 07452-1700, USA, 1997 y/o Hawley's Condensed Chemical Dictionary (edición 14^a) por Lewis, Richard J., Sr.; John Wiley & Sons.

- 5 AA = ácido acrílico (puede ser bio-renovable)
 MMA = metacrilato de metilo (puede ser bio-renovable).
 MAA = ácido metacrílico (puede ser bio-renovable)
 BMA = metacrilato de n-butilo (puede ser bio-renovable)
 BA = acrilato de n-butilo (puede ser bio-renovable)
 10 EDTA = ácido etilenodiamina-tetraacético
 DMI = itaconato de dimetilo (bio-renovable).
 DEI = itaconato de dietilo (bio-renovable)
 MBI = itaconato de monobutilo (bio-renovable)
 DAAM = diacetona-acrilamida.

15 Medida de la Resistencia al Bloqueo [Incluye Bloqueo y Bloqueo Temprano]:

Paso 1: Bloqueo:

Un film húmedo de 100 micrómetros de la emulsión acuosa de la invención al que se añade 10% de butildiglicol se cuele sobre un sustrato de papel y se seca durante 16 horas a 52°C.

Paso 1: Bloqueo Temprano:

- 20 Un film húmedo de 250 micrómetros de la emulsión acuosa de la invención al que se añadió 10% de butildiglicol, se cuele sobre un sustrato de papel y se seca durante 24 horas a la temperatura ambiente.

Paso 2: Bloqueo y Bloqueo Temprano:

- 25 Después de enfriar a la temperatura ambiente dos piezas de film recubierto se ponen con el lado recubierto una contra otra bajo una carga de 1 kg/cm² durante 4 horas a 52°C. Después de este intervalo de tiempo, se retira la carga sobre las muestras y se dejan enfriar las muestras hasta la temperatura ambiente (22 ± 2°C). Cuando los dos recubrimientos pueden separarse uno de otro sin deterioro alguno del film (no se pegan) la resistencia al bloqueo es muy buena y se evalúa como 5. En cambio, cuando aquéllos se pegan completamente uno a otro, la resistencia al bloqueo es muy mala y se evalúa como 0.

Determinación del peso molecular de un polímero:

- 30 El peso molecular de un polímero puede determinarse utilizando Cromatografía de Exclusión de Tamaños con tetrahidrofurano como el eluyente o con 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-isopropanol como el eluyente.

1) Tetrahidrofurano

- 35 Los análisis SEC se realizaron en un Módulo de Separación Alliance (Waters 2690), que incluía bomba, autoinyector, desgasificador, y horno de columna. El eluyente era tetrahidrofurano (THF) con adición de 1,0% en volumen de ácido acético. El volumen de inyección era 150 µL. El flujo se estableció a 1,0 ml/min. Se aplicaron tres PL MixedB (Polymer Laboratories) con una columna de guarda (3 µm PL) a una temperatura de 40°C. La detección se realizó con un detector de índice de refracción diferencial (Waters 410). Las soluciones muestra se prepararon con una concentración de 20 mg de sólidos en 8 ml de THF (+1% en volumen de ácido acético), y las muestras se disolvieron durante un periodo de 24 horas. La calibración se realiza con ocho estándares de poliestireno (Polymer Standards Service), que varían desde 500 a 4.000.000 g/mol. El cálculo se realizó con software Millenium 32 (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. Los pesos moleculares obtenidos son pesos moleculares equivalentes de poliestireno (g/mol).

2) 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-isopropanol

- 45 Los análisis SEC se realizaron en un equipo Waters Alliance 2695 (bomba, desgasificador y tomamuestras automático) con un detector de índice de refracción diferencial Shodex RI-101 y horno de columna Shimadzu CTO-20AC. El eluyente era 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-isopropanol (HFIP) con adición de trifluoroacetato de potasio (KTFA) 0,2M. El volumen de inyección era 50 µL. El flujo se estableció a 0,8 ml/min. Se aplicaron dos columnas PFG PSS Linear XL (Polymer Standards Service) con una columna de guarda (PFG PSS) a una temperatura de 40°C. La detección se realizó con un detector de índice de refracción diferencial. Las soluciones muestra se prepararon con una concentración de 5 mg de sólidos en 2 ml de HFIP (+ KTFA 0,2 M), y las muestras se disolvieron durante un periodo de 24 horas. La calibración se realiza con once estándares de poli(metacrilato de metilo) (Polymer Standards Service), que varían desde 500 a 2.000.000 g/mol. El cálculo se realizó con software Empower Pro (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. La distribución de pesos moleculares se obtiene por calibración convencional, y los pesos moleculares son pesos moleculares equivalentes de poli(metacrilato de metilo) (g/mol).

Ejemplo de referencia 1

Se cargan en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico, 70,1 partes de agua desmineralizada y se calienta a 80°C. Se cargan a 80°C en el reactor 0,06 partes de bicarbonato de sodio y 5,138 de Surfagene FAZ109, seguido por 0,07 partes de amoníaco al 25% en agua.

- 5 Se añade al reactor una solución de 0,06 partes de persulfato de amonio disueltos en 1,3 partes de agua desmineralizada. Inmediatamente después se añade 10% de una alimentación de monómeros emulsionados, que comprende 3,76 partes de ácido acrílico, 21,45 partes de metacrilato de metilo, 49,91 partes de acrilato de butilo, 0,09 partes de bicarbonato de sodio, 6,23 partes de Surfagene FAZ109 y 20,28 partes de agua desmineralizada. La temperatura se elevará a 90°C. A 90°C, se inicia 67% de una alimentación de iniciador, que comprende 0,32 partes
- 10 de persulfato de amonio, 0,04 partes de bicarbonato de sodio, y 5,96 partes de agua desmineralizada junto con el resto de la alimentación de monómeros. La alimentación de monómeros debería completarse en 50 minutos, y la alimentación de iniciador en 75 minutos. Al final de la alimentación de monómeros, se enjuaga el tanque de alimentación con 1,25 partes de agua desmineralizada. Al final de la alimentación de monómeros, se alimenta al reactor en 15 minutos una mezcla de 0,15 partes de una solución de amoníaco al 25% en agua y 0,19 partes de agua desmineralizada. Al final de la alimentación de iniciador, se añaden a la alimentación de iniciador 2,52 partes de agua desmineralizada.

- 45 minutos después de completarse la alimentación de monómeros, se inicia una segunda alimentación de monómeros, que comprende 1,29 partes de ácido acrílico, 26,32 partes de metacrilato de metilo, 4,58 partes de metacrilato de butilo, 0,06 partes de bicarbonato de sodio, 3,59 partes de Surfagene FAZ109, y 12,73 partes de agua desmineralizada, junto con el resto de la alimentación de iniciador. Ambas alimentaciones deberían requerir 25 minutos. Al final de la alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,25 partes de agua desmineralizada. Finalmente, el contenido de sólidos de la emulsión se ajusta a 45% utilizando agua desmineralizada y el pH se ajusta a 7,5 utilizando una solución de amoníaco al 25% en agua.
- 20

Ejemplo 2

- 25 Se cargan en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 70,1 partes de agua desmineralizada y se calienta a 80°C. Se cargan en el reactor a 80°C 0,06 partes de bicarbonato de sodio y 5,138 de Surfagene FAZ109, seguidas por 0,07 partes de una solución de amoníaco al 25% en agua.

- Se añade al reactor una solución de 0,06 partes de persulfato de amonio disuelto en 1,3 partes de agua desmineralizada. Inmediatamente después se añade 10% de una alimentación de monómeros emulsionada, que comprende 3,22 partes de ácido acrílico, 22,38 partes de itaconato de dimetilo, 38,78 partes de acrilato de butilo, 0,09 partes de bicarbonato de sodio, 6,23 partes de Surfagene FAZ109 y 20,28 partes de agua desmineralizada. La temperatura se elevará a 90°C. Se añade a 90°C 67% de una alimentación de iniciador, que comprende 0,32 partes de persulfato de amonio, 0,04 partes de bicarbonato de sodio, y 5,96 partes de agua desmineralizada, junto con el resto de la alimentación de monómeros. La alimentación de monómeros debería completarse en 110 minutos, y la alimentación de iniciador en 125 minutos. Al final de la alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,25 partes de agua desmineralizada. Al final de la alimentación de monómeros, se alimenta al reactor en 15 minutos una mezcla de 0,15 partes de una solución de amoníaco al 25% en agua y 0,19 partes de agua desmineralizada. Al final de la alimentación de iniciador se añaden a la alimentación de iniciador 2,52 partes de agua desmineralizada.
- 30
- 35

- 40 45 minutos después de completarse la alimentación de monómero, se inicia una segunda alimentación de monómeros, que comprende 1,72 partes de ácido acrílico, 13,47 partes de metacrilato de metilo, 25,75 partes de itaconato de dimetilo, 1,98 partes de metacrilato de butilo, 0,06 partes de bicarbonato de sodio, 3,59 partes de Surfagene FAZ109, y 12,73 partes de agua desmineralizada, junto con el resto de la alimentación de iniciador. Ambas alimentaciones deberían requerir 65 minutos. Al final de la alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con
- 45 1,25 partes de agua desmineralizada. Finalmente, el contenido de sólidos de la emulsión se ajusta a 45% utilizando agua desmineralizada y el pH se ajusta a 7,5 utilizando una solución de amoníaco al 25% en agua.

Ejemplo 3

- Se cargan en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 84,853 partes de agua, 0,253 partes de bicarbonato de sodio y 1,786 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, y se calienta esta mezcla a 50°C. Se añade a 50°C 10% de una primera alimentación de monómeros constituida por 20,93 partes de agua, 4,285 de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, 0,726 partes de bicarbonato de sodio, 0,246 partes de persulfato de amonio, 1,340 partes de ácido metacrílico, 14,044 partes de metacrilato de butilo, 32,160 partes de itaconato de dimetilo y 6,063 partes de metacrilato de metilo, y el contenido del reactor se calienta a 90°C. Después que se ha alcanzado la temperatura de reacción, el contenido del reactor se agita durante 15 minutos.
- 50
- 55

A continuación, se añade el resto (es decir el 90% no añadido inicialmente) de la primera alimentación de monómeros durante un periodo de 210 minutos. Cuando se completa la alimentación, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

- 5 El lote se mantiene a 90°C durante 30 minutos y se enfría el lote a 70°C. Se añade a continuación una lechada que comprende 0,289 partes de una solución al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo en agua y 1,228 partes de agua, y se agita el lote durante 5 minutos.

- 10 A continuación se añade una segunda alimentación de monómeros, que comprende 2,681 partes de ácido metacrílico, 4,932 partes de metacrilato de metilo, 15,117 partes de acrilato de butilo, y 30,877 partes de metacrilato de butilo durante un periodo de 240 minutos. Simultáneamente, se alimenta durante el mismo periodo una alimentación de catalizador, que comprende 11,943 partes de agua, 0,120 partes de ácido i-ascórbico, y 1,071 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. Después de la finalización de la segunda alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

- 15 El contenido del reactor se agita a 70°C durante 30 minutos más, después de lo cual se enfría el lote a 30°C. El pH de la emulsión se ajusta a 7 utilizando 0,6 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua, o parte de la misma. Simultáneamente, se añaden 0,623 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se ajusta a 45% utilizando agua.

La emulsión resultante tiene un contenido de sólidos de 45%, y un pH de 7,1.

Ejemplo 4

- 20 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añaden 84,853 partes de agua, 0,253 partes de bicarbonato de sodio, y 1,786 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, y se calienta esta mezcla a 50°C. Se añade a 50°C 10% de una primera alimentación de monómeros constituida por 20,93 partes de agua, 4,285 de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, 0,726 partes de bicarbonato de sodio, 0,246 partes de persulfato de amonio, 1,340 partes de ácido metacrílico, 14,044 partes de metacrilato de butilo, 26,803 partes de itaconato de dietilo y 11,420 partes de metacrilato de metilo, y el contenido del reactor se calienta a 90°C. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, el contenido del reactor se agita durante 15 minutos.

A continuación se añade el resto de la primera alimentación de monómeros durante un periodo de 210 minutos. Cuando se completa la alimentación, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

- 30 El lote se mantiene a 90°C durante 30 minutos y se enfría el lote a 70°C. A continuación, se añade una lechada que comprende 0,289 partes de una solución al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo en agua y 1,228 partes de agua, y se agita el lote durante 5 minutos. A continuación, se añade una segunda alimentación de monómeros, que comprende 2,681 partes de ácido metacrílico, 4,932 partes de metacrilato de metilo, 15,117 partes de acrilato de butilo, 13,402 partes de itaconato de monobutilo, y 17,475 partes de metacrilato de butilo durante un periodo de 240 minutos. Simultáneamente, se alimenta durante el mismo periodo una alimentación de catalizador que comprende 11,943 partes de agua, 0,120 partes de ácido i-ascórbico, y 1,071 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. Después de terminada la segunda alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

- 40 El contenido del reactor se agita a 70°C durante 30 minutos más, después de lo cual se enfría el lote a 30°C. El pH de la emulsión se ajusta a 7 utilizando 0,6 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua o parte de la misma. Se añaden simultáneamente 0,623 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se ajusta a 45% utilizando agua.

La emulsión resultante tiene un contenido de sólidos de 45%, y un pH de 7,2.

Ejemplo 5

- 45 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añaden 84,853 partes de agua, 0,253 partes de bicarbonato de sodio, y 1,786 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, y esta mezcla se calienta a 50°C. Se añade a 50°C 10% de una primera alimentación de monómeros constituida por 20,93 partes de agua, 4,285 de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, 0,726 partes de bicarbonato de sodio, 0,246 partes de persulfato de amonio, 1,340 partes de ácido metacrílico, 14,044 partes de metacrilato de butilo, y 38,223 partes de itaconato de dimetilo, y el contenido del reactor se calienta a 90°C. Después de que se ha alcanzado la temperatura de reacción, el contenido del reactor se agita durante 15 minutos.

A continuación, se añade el resto de la primera alimentación de monómeros durante un periodo de 210 minutos. Cuando se completa la alimentación, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

El lote se mantiene a 90°C durante 30 minutos y se enfría el lote a 70°C. A continuación, se añade una lechada que comprende 0,289 partes de una solución al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo en agua y 1,228 partes de agua,

5 y se agita el lote durante 5 minutos. A continuación, se añade una segunda alimentación de monómeros, que comprende 2,681 partes de ácido metacrílico, 4,932 partes de metacrilato de metilo, 2,673 partes de diacetona-acrilamida, 12,444 partes de acrilato de butilo, y 30,877 partes de metacrilato de butilo durante un periodo de 240 minutos. Simultáneamente, se añade a lo largo del mismo periodo una alimentación de catalizador que comprende 11,943 partes de agua, 0,120 partes de ácido i-ascórbico, y 1,071 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. Después que ha terminado la segunda alimentación de monómeros, el tanque de alimentación se enjuaga con 1,885 partes de agua.

10 El contenido del reactor se agita a 70°C durante 30 minutos más, después de lo cual se enfría el lote a 30°C. El pH de la emulsión se ajusta a 8 utilizando 0,6 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua o parte de la misma. Simultáneamente, se añaden 0,623 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se ajusta a 45% utilizando agua.

La emulsión resultante tiene un contenido de sólidos de 45%, y un pH de 8,0.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de polímero que tiene una temperatura mínima de formación de film inferior a 50°C, que comprende un polímero vinílico derivado de monómeros olefinicamente insaturados, con al menos dos fases que comprenden:
 - 5 A) 40 a 90% en peso de un polímero vinílico A que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo de -50 a 30°C; y
 - B) 10 a 60% en peso de un polímero vinílico B que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo de 50 a 130°C;donde 10% en peso (preferiblemente al menos 20% en peso) de la cantidad total de monómero utilizada para formar el polímero vinílico A y el polímero vinílico B se deriva de al menos un monómero olefinicamente insaturado bio-renovable tal que la cantidad de isótopo C-14 en el polímero A y/o el polímero B comprenden al menos aproximadamente 1,5 desintegraciones por minuto por gramo de carbono de carbono-14;
- 10 calculándose el porcentaje en peso de monómeros en A y B basado en la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizada para preparar el polímero A y el polímero B = 100%; y
- 15 en donde el polímero vinílico A comprende 0,1 a 10% en peso de al menos un monómero olefinicamente insaturado de funcionalidad ácida donde el porcentaje en peso de monómero de funcionalidad ácida se calcula basado en la cantidad total de monómero olefinicamente insaturado utilizada para preparar el polímero A = 100%, y
- 20 en donde el monómero olefinicamente insaturado bio-renovable se selecciona del grupo constituido por: α -metileno-butirolactona, α -metileno-valerolactona, α -metileno- γ -R¹-butirolactona (R¹ puede ser un alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido); itaconatos tales como itaconatos de dialquilo e itaconatos de monoalquilo bio-renovables; ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido crotónico y alquilésteres del mismo, ácido citracónico y alquilésteres del mismo, ácido metileno-malónico y sus mono- y dialquil-ésteres, anhídrido citracónico, ácido mesacónico y alquilésteres del mismo.
- 25 2. Un proceso para preparar la dispersión acuosa de polímero conforme a la reivindicación 1, proceso que comprende los pasos de:
 - a) un primer paso de polimerización, para formar un polímero vinílico de primera fase;
 - b) un segundo paso de polimerización en presencia del polímero vinílico resultante de la primera fase del paso a) para formar un polímero vinílico de segunda fase.
- 30 3. Un film, pulimento, barniz, laca, pintura, tinta o composición adhesiva que comprende una dispersión acuosa de polímero conforme a la reivindicación 1.
4. Uso de una dispersión acuosa de polímero conforme a la reivindicación 1 como recubrimiento protector sobre un sustrato de madera, plástico, papel o metal.
- 35