

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 891**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/04 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

C08F 283/06 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2007 E 07858122 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 2104694**

54 Título: **Dispersiones poliméricas a base de agua**

30 Prioridad:

28.12.2006 US 877379 P

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

15.02.2013

73 Titular/es:

**NUPLEX RESINS B.V. (100.0%)
SYNTHESEBAAN 1
4612 RB BERGEN OP ZOOM, NL**

72 Inventor/es:

**SHALATI, MOHAMMED DEEB;
BRINKHUIS, RICHARD HENDRIKUS GERRIT;
BURGER, JEFFERY, A. y
NANDA, AJAYA, KUMAR**

74 Agente/Representante:

AMAT RODRIGUEZ, Pablo

ES 2 395 891 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

Dispersiones poliméricas a base de agua

5 La invención se refiere a una composición polimérica para preparar dispersiones poliméricas acuosas y, más particularmente, a una dispersión polimérica acuosa que comprende una composición polimérica de ese tipo; al uso de una composición polimérica para preparar una composición de recubrimiento, una tinta de impresión, un adhesivo, un sellante o material de calafateo; a una composición de recubrimiento acuosa; y a un procedimiento para la preparación de la misma.

10 Se conoce bien el uso de recubrimientos a base de polímero para proteger superficies y potenciar las propiedades estéticas y funcionales de materiales.

15 Se usan ampliamente composiciones a base de agua para preparar y aplicar tales recubrimientos debido a su bajo contenido en COV (compuesto orgánico volátil) en comparación con composiciones a base de disolvente. Sin embargo, algunas de las características ventajosas de las composiciones a base de disolvente han sido difíciles de lograr con composiciones a base de agua. Por ejemplo, acabados duraderos de alto brillo han resultado difíciles de alcanzar debido a la escasa coalescencia de película, en particular en emulsiones acrílicas, y la escasa estabilidad hidrolítica, en particular en resinas que pueden reducirse en agua.

20 El documento US5698625 da a conocer un procedimiento para la preparación de aglutinantes de recubrimiento de secado al aire, que pueden diluirse en agua basados en emulsiones de resina alquídica modificada por vinilo y modificada por compuesto acrílico. La resina alquídica resultante del procedimiento dado a conocer comprende grupos hidrófilos injertados en una resina alquídica mediante enlaces éster. Se cree que el enlace éster en el límite entre la resina alquídica y los grupos hidrófilos tiene una escasa estabilidad hidrolítica y que esto conduce a una escasa estabilidad en emulsión debido a pérdida de los grupos hidrófilos de la resina alquídica.

25 El documento GB2413330 da a conocer una composición acuosa que comprende al menos un copolímero de injerto de vinilo (A) y al menos un polímero de vinilo (B), en la que el polímero de vinilo (B) es más hidrófobo que el copolímero de injerto de vinilo (A). Según los ejemplos, se obtiene copolímero de injerto de vinilo (A) con un procedimiento en dos etapas. En primer lugar se forma un macromonomero haciendo reaccionar monómeros de vinilo en presencia de un catalizador de cobalto y entonces la polimerización por radicales libres de esto con monómeros de vinilo para proporcionar un copolímero de injerto de vinilo (A). A continuación se forma el copolímero de vinilo (B) en presencia de (A) mediante polimerización por radicales libres de monómeros de vinilo. El polímero (B) no se injerta en el copolímero (A) de modo que en la mezcla resultante no hay ninguna cadena polimérica hidrófila injertada en un polímero hidrófobo.

30 El documento WO 99/45078 da a conocer una dispersión a base de agua útil para formar composiciones de recubrimiento acuosas. El problema tratado por el documento WO99/45078 es la dispersión de materiales hidrófobos tales como resinas de melamina, poliésteres hidrófobos, polímeros acrílicos hidrófobos, poliuretanos hidrófobos y poliisocianatos orgánicos bloqueados en disolución acuosa. La solución propuesta al problema es el uso de un dispersante en forma de un polímero ramificado que comprende una estructura principal hidrófila y ramificaciones de macromonomero hidrófilo de cadena lateral añadidas a la misma. La dispersión se forma mezclando juntos el dispersante y el material hidrófobo mediante agitación antes de la dispersión de los dos componentes en agua. En la dispersión resultante no hay injerto entre el polímero ramificado dispersante y el material hidrófobo que va a dispersarse. Esto conduce a una falta de estabilidad de la dispersión acuosa y una escasa resistencia al agua de la película seca.

35 El Resydrol AY 586 es un ejemplo de una dispersión de resina alquídica acuosa comercialmente disponible que representa el estado de la técnica. En comparación con esta dispersión del estado de la técnica, la dispersión de la presente invención presenta estabilidad mejorada, mostrada a modo de ejemplo por una variación de pH mínima y cambio en la viscosidad tras 28 días en condiciones de cámara caliente (120F). Para una descripción más detallada véase el ejemplo 16 de la presente solicitud.

40 Al menos algunas de las deficiencias de las composiciones a base de agua de la técnica anterior se superan por la presente invención que da a conocer una composición polimérica para preparar dispersiones poliméricas acuosas, comprendiendo dicha composición polimérica macromonomero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) y monómero puente (III), en las que el macromonomero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) se injertan entre sí en presencia de monómero puente (III), o una mezcla de monómeros puente (III), y el macromonomero hidrófilo (I) tiene una estructura según la fórmula (1) $R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales. El grupo polimérico significa un grupo que contiene una cadena de cuatro o más átomos de carbono.

45 El término injertado, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una unión a través de un enlace químico; es decir cuando el injerto ha tenido lugar una cadena no interrumpida de enlaces químicos una entre sí el macromonomero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II).

La figura 1 muestra un ejemplo de una composición polimérica según la invención.

El polímero hidrófobo (II) representa la mayor parte de la composición polimérica y del material en la aplicación prevista, por ejemplo el polímero hidrófobo (II) puede ser un material aglutinante en un recubrimiento. Según la invención el macromonomero hidrófilo (I) se hace reaccionar conjuntamente con el polímero hidrófobo (II) en presencia de monómero puente (III) usando el enlace etilénicamente insaturado en el macromonomero hidrófilo (I). Se cree que esto da como resultado un copolímero de injerto que tiene un tramo de monómero puente polimerizado que se forma entre el macromonomero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II). Se cree que tal tramo de monómero puente polimerizado es relativamente corto; sin embargo, la invención no se limita a un tramo de cadena corta.

El injerto del macromonomero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) da como resultado una composición polimérica que tiene una buena dispersibilidad en agua. Como resultado la composición puede dispersarse en agua para producir una emulsión polimérica secundaria que tiene una estabilidad mejorada en relación con emulsiones poliméricas secundaria de la técnica anterior.

Macromonomero hidrófilo (I)

El término hidrófilo se refiere a una afinidad neta por el agua. En particular, en cuanto al macromonomero hidrófilo (I), indica que el macromonomero hidrófilo (I) tiene una afinidad por el agua tal que el efecto de la presencia del macromonomero hidrófilo (I) en la composición polimérica es hacer que la composición polimérica sea dispersable en agua. Preferiblemente el macromonomero hidrófilo (I) tiene una solubilidad en agua de al menos el 3% en peso, más preferiblemente al menos el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso y lo más preferiblemente al menos el 90% en peso a temperatura ambiente.

La hidrofiliidad del macromonomero hidrófilo (I) se genera mediante la presencia de grupos hidrófilos iónicos o no iónicos o una mezcla de grupos hidrófilos iónicos y no iónicos en el macromonomero hidrófilo (I).

En aplicaciones con bajo contenido en COV, pueden preferirse grupos no iónicos debido a que ofrecen una viscosidad reducida en comparación con grupos hidrófilos iónicos.

De los grupos iónicos hidrófilos, se prefieren grupos aniónicos. Preferiblemente se usan ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico como los grupos aniónicos. Las alternativas a los grupos aniónicos incluyen grupos de amina terciaria catiónica.

Cuando el macromonomero hidrófilo (I) comprende grupos hidrófilos no iónicos, el efecto hidrófilo se obtiene mediante una interacción polar entre uno o más grupos no iónicos en el macromonomero hidrófilo (I) y agua. Grupos no iónicos preferidos son (met)acrilatos de polioxialquileno. En una realización preferida la mayoría de los grupos hidrófilos no iónicos del macromonomero hidrófilo (I) son grupos (met)acrilato de polioxialquileno. Incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso de los monómeros hidrófilos no iónicos del macromonomero hidrófilo (I) son grupos (met)acrilato de polioxialquileno.

Un macromonomero hidrófilo (I) según la invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número que oscila entre 100 y 20000. Más preferiblemente el peso molecular está entre 200 y 20000, 400 y 20000 ó 500 y 15000. Lo más preferiblemente el peso molecular está entre 1000 y 10000.

Para macromonomeros hidrófilos no iónicos (I) el peso molecular promedio en número del macromonomero (I) es preferiblemente inferior a 20000 y más preferiblemente de entre 500 y 5000.

Para macromonomeros hidrófilos iónicos el peso molecular promedio en número es preferiblemente superior a 200 y más preferiblemente superior a 300 pero preferiblemente no superior a 20000 y lo más preferiblemente no superior a 10000.

El macromonomero hidrófilo (I) también puede contener grupos lipófilos así como los grupos hidrófilos requeridos. De esta manera el macromonomero hidrófilo (I) puede ser un macromonomero de copolímero de bloque anfífilo. Cuando el macromonomero hidrófilo es anfífilo, se realiza preferiblemente como un macromonomero de bloque que comprende un bloque hidrófilo (bloque H) y un bloque lipófilo (bloque L). El término lipófilo tal como se usa en el presente documento se refiere a un componente del macromonomero anfífilo que tiene una afinidad mayor por lípidos que los componentes hidrófilos del macromonomero.

El bloque lipófilo (L) está ubicado preferiblemente entre el bloque hidrófilo (H) y el enlace etilénicamente insaturado para proporcionar un macromonomero de la fórmula $HL=CH_2$. Puesto que el injerto del macromonomero hidrófilo (I) y del polímero hidrófobo (II) juntos se realiza mediante el uso del enlace etilénicamente insaturado, esta realización preferida da como resultado una composición en la que la parte hidrófila del macromonomero anfífilo está más alejada del polímero hidrófobo (II). Se cree que esto da ventajosamente como resultado una estabilidad de dispersión aumentada de la composición y una estabilidad hidrolítica aumentada; es decir, una disminución en la hidrólisis de grupos susceptibles en el polímero hidrófobo cuando se dispersa en agua.

Tal como se comentó anteriormente el macromonomero hidrófilo (I) está dotado de un grupo estabilizante de radicales X según la fórmula (1) $R-C(X)=CH_2$. El grupo estabilizante de radicales se selecciona preferiblemente para ser un grupo fenilo, éster, amida, ácido o nitrilo.

Según una realización preferida de la invención el macromonomero hidrófilo (I) tiene una estructura según la fórmula (2): $R^1-C(Z)(Y)-CH_2-C(X)=CH_2$, en la que R^1 es un grupo polimérico, al menos uno de Y o X es un grupo estabilizante de radicales, y Z es H, alquilo de C_1 a C_4 o un grupo ciano, y en la que uno o más de X, Y y Z puede estar en una estructura de anillo. Preferiblemente, tanto X como Y son grupos estabilizantes de radicales.

Los grupos estabilizantes de radicales X, Y son preferiblemente grupos fenilo, éster, amida, ácido o ciano.

El macromonomero hidrófilo (I) puede obtenerse mediante polimerización de radicales por transferencia atómica (ATRP) seguido por deshidrohalogenación; mediante polimerización por transferencia degenerativa de yodo (DITP) seguido por deshidrohalogenación; mediante polimerización por abstracción (intramolecular)-fragmentación a alta temperatura (HTFP), preferiblemente al menos a $150^\circ C$, más preferiblemente al menos a $180^\circ C$ y lo más preferiblemente al menos a $200^\circ C$; mediante polimerización por adición-fragmentación (AFP); o mediante polimerización por transferencia de cadena catalítica mediada por cobalto.

El documento WO2006/024669 A1, describe reacciones de AFP adecuadas para la preparación de los macromonomeros hidrófilos (I) descritos anteriormente.

Según una realización preferida de la invención, X es fenilo y el macromonomero (I) se obtiene mediante una reacción de polimerización por adición-fragmentación (AFP) usando un dímero de alfa-metilestireno (AMSD). Esto da ventajosamente como resultado macromonomeros hidrófilos (I) de cadena corta con un bajo peso molecular, una baja polidispersidad y una alta pureza de macromonomero (definido como el % en moles de las cadenas de macromonomero con grupos terminales de doble enlace). Preferiblemente la pureza de macromonomero es de al menos el 50, más preferiblemente al menos el 80%, incluso más preferiblemente más del 90% y es lo más preferiblemente lo más alta posible. Una alta pureza de macromonomero hidrófilo (I) da como resultado un injerto más eficaz y una estabilidad de emulsión mejorada.

Preferiblemente la ruta de AMSD se lleva a cabo en combinación con monómeros de tipo metacrílico. En este procedimiento se usa AMSD como un agente de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible. Esto permite de manera eficaz la inserción de monómeros metacrílicos, tales como metacrilato de metoxipoliethylenglicol y/o ácido metacrílico, entre las unidades de AMS original del AMSD, mientras se conserva la unidad insaturada terminal, y por tanto la reactividad del macromonomero hidrófilo (I). Este procedimiento de inserción también puede extenderse con nuevos monómeros metacrílicos, para formar una estructura de macromonomero copolimérico de bloque mientras que se mantiene el enlace insaturado terminal reactivo.

La reactividad del macromonomero es inferior a la del monómero de metacrilato. Por tanto, un procedimiento óptimo para la preparación de una estructura copolimérica de bloque incluye la adición previa del AMSD o macromonomero que entonces se extiende preferiblemente mediante adición lenta de la mezcla de monómero-iniciador. Los mejores resultados se obtienen cuando la concentración del estado estacionario eficaz del monómero (con respecto al macromonomero) puede mantenerse lo más baja posible.

Una síntesis específica de un macromonomero hidrófilo (I), descrita como un ejemplo para fines de ilustración, es tal como sigue; se equipa un matraz de reacción de fondo redondo de cuatro bocas con un condensador, agitador, manto de calentamiento y un termopar unido a un controlador de temperatura. Se añade el diez por ciento de una primera (o única) mezcla de monómero al matraz con AMSD y disolvente. Se calienta la carga inicial bajo un manto de nitrógeno inerte hasta reflujo a aproximadamente $127^\circ C$ dependiendo del disolvente. Se aumenta la temperatura hasta de 132 a $135^\circ C$ durante toda la adición del monómero. Se añaden los monómeros a lo largo de seis horas con un embudo de adición graduado o bomba dosificadora dependiendo del tamaño del reactor. El iniciador es peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo en una cantidad del 4% en moles de los monómeros y AMSD. Si el polímero deseado va a ser un macromonomero anfífilo que contiene una fase lipófila y una fase hidrófila, la primera de estas fases se añade en 4 horas seguido por la adición de la segunda fase en 2 horas. Entonces se mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora a $132^\circ C$ para permitir que se complete la reacción de polimerización.

Polímero hidrófobo (II)

El polímero hidrófobo (II) puede ser cualquier polímero hidrófobo que comprende un resto injertable, tal como un resto copolimerizable. Los ejemplos adecuados incluyen polímeros funcionales de anhídrido, polímeros funcionales de fluoro o halo, polímeros de hidrocarburo o cualquier polímero funcional o no funcional a base de disolvente usado en la preparación de recubrimientos, adhesivos, sellantes, o mezclas de los mismos. Es una resina alquídica, un poliéster, una poliamida, una melamina, un poliuretano, un poliepóxido, un poliisocianato o un polisiloxano, o híbridos o mezclas de los mismos, que comprenden un resto injertable. Los polímeros hidrófobos (II) que son hidrolizables, por ejemplo resinas alquídicas y poliésteres, se benefician particularmente de la presente invención

debido a que se proporciona la protección frente a la hidrólisis del polímero en la composición polimérica.

El término hidrófobo indica una repulsión neta al agua. En este sentido el polímero hidrófobo (II) tiene una repulsión neta al agua, es decir, el polímero hidrófobo (II) no es soluble o dispersable en agua y normalmente tiene una solubilidad inferior al 10% en peso en agua a temperatura ambiente.

El uso de una resina alquídica como polímero hidrófobo (II) da como resultado una composición que puede usarse para producir una composición de recubrimiento que tiene un precio relativamente bajo; buenas propiedades de recubrimiento; una vida útil de almacenamiento larga; buena estabilidad de dispersión; y buena resistencia a la intemperie.

Resinas alquídicas son poliésteres que contienen ácidos grasos insaturados. Su definición y métodos de producción se conocen bien en la técnica.

El macromonómero hidrófilo (I) y polímero hidrófobo (II) se injertan preferiblemente entre sí mediante polimerización por radicales. Por tanto el polímero hidrófobo (II) está preferiblemente dotado de grupos reactivos susceptibles de reacciones de polimerización por radicales, por ejemplo grupos insaturados o restos de transferencia de cadena injertables. Los grupos copolimerizables insaturados preferidos incluyen grupos maleato, fumarato, acrilóilo, metacrilóilo, vinilo o alilo. Los restos activos de transferencia de cadena preferidos incluyen tioles, aldehídos, metileno activado, fenilos, carbonilos o grupos éter.

El polímero hidrófobo (II) puede obtenerse mediante polimerización no por radicales de una mezcla de monómeros que comprende monómeros que tienen grupos etilénicamente insaturados.

Una síntesis específica de un polímero hidrófobo de resina alquídica, descrito como un ejemplo para fines de ilustración, comprende las etapas de calentar monómeros de resina alquídica en presencia de Fascat 4350 al 0,045% (disponible de Arkema Inc.) (en carga de resina alquídica) y metil isobutil cetona al 1% (MIBK), basándose en el rendimiento de sólidos, con burbujeo de nitrógeno, hasta que la reacción destile el agua. Entonces se aumenta la temperatura del reacción hasta que se alcance un índice de acidez objetivo normalmente inferior a 20, preferiblemente inferior a 10 (mg de KOH/g del polímero hidrófobo) momento en el que se añade MIBK adicional para mantener un reflujo contante y disminuir el índice de acidez. Se elimina tanta MIBK azeotrópica como sea posible.

Alternativamente, el polímero hidrófobo (II) puede obtenerse mediante polimerización por radicales opcionalmente seguido por modificación posterior con un reactivo que comprende monómeros etilénicamente insaturados en el que el reactivo se une al polímero hidrófobo (II) con un enlace éster, uretano, urea, éter, amida o imida. El reactivo que comprende monómeros etilénicamente insaturados es preferiblemente un maleato, fumarato, (met)acrilóilo, ácido tetrahidroftálico, alilo, grupos de ácidos grasos insaturados o una colofonia. Por ejemplo un polioli polimerizado por radicales puede modificarse posteriormente mediante reacción con un ácido graso insaturado. Otro ejemplo de modificación posterior es polimerizar por radicales una mezcla de monómeros que comprende monómeros polimerizables y GMA (ácido glicidilmetacrílico) seguido por modificación posterior del grupo epoxi del GMA con un reactivo que comprende un grupo insaturado, por ejemplo ácido acrílico.

El polímero hidrófobo (II) es normalmente el componente mayoritario de la composición polimérica de la invención, que está presente preferiblemente a entre el 40 y el 98% en peso de la composición polimérica. Por tanto se prefiere que sea este componente el que forme una red con el curado de la composición de recubrimiento y por tanto que comprenda preferiblemente grupos funcionales reticulables. Se seleccionan grupos preferidos de hidroxilo, carboxilo o grupos olefinicamente insaturados.

Alternativamente, el macromonómero hidrófilo (I) y/o el monómero puente (III) pueden comprender grupos funcionales reticulables en lugar de o así como el polímero hidrófobo (II). Preferiblemente los grupos de reticulación para estos componentes se seleccionan de acetoacetato (para introducir funcionalidad carbonilo tal como acrilamida de diacetona); alilo para introducir enlaces insaturados en el caso de secado oxidativo; o hidroxilo que contiene monómeros para reticular con poliisocianatos, anhídridos, poliaminas o melaminas.

En cualquiera de las realizaciones anteriores el polímero hidrófobo (II) tiene un peso molecular promedio en número que oscila entre 500 y 25000. Más preferiblemente el peso molecular del polímero hidrófobo (II) está entre 1000 y 50000 y lo más preferiblemente está entre 2000 y 20000.

Preferiblemente el polímero hidrófobo (II) tiene un índice de acidez inferior a 20, preferiblemente inferior a 10 e incluso más preferiblemente inferior a 3 (mg de KOH/g de (II)). Un bajo índice de acidez indica bajos niveles de hidrólisis y sensibilidad al agua de la composición polimérica.

Monómero puente (III)

El monómero puente (III) puede ser cualquier monómero que puede reaccionar tanto con el macromonómero

hidrófilo (I) como con el monómero hidrófobo (II) de modo que el macromonómero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) se injertan entre sí mediante el monómero puente (III). El término injerto tal como se usa en el presente documento se refiere a una unión a través de enlace químico y puede realizarse por ejemplo mediante copolimerización por radicales libres de los componentes.

5 Se cree que hacer reaccionar el macromonómero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) en presencia de monómero puente (III) proporciona un injerto eficaz del macromonómero hidrófilo (I) sobre el polímero hidrófobo (II), mejorando la estabilidad de la dispersión y mejorando la estabilidad hidrolítica del polímero hidrófobo (II).

10 Un ejemplo de monómeros puente (III) adecuados son monómeros (met)acrílicos. Cuando se utilizan monómeros (met)acrílicos, se prefiere que los monómeros puente comprendan una cantidad significativa de monómeros acrílicos, preferiblemente al menos el 25%, y/o como máximo el 75% de monómeros metacrílicos. Esto da ventajosamente como resultado un mejor injerto entre el macromonómero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II). Sin querer limitar esta solicitud a ninguna teoría particular, se cree que los monómeros acrílicos promueven copolimerización del macromonómero hidrófilo (I) en una cadena (mientras que los monómeros metacrílicos preferirán la inserción detrás del doble enlace del radical) dejando el radical en el macromonómero hidrófilo (I) con una reactividad relativamente baja para la reacción con la insaturación del polímero hidrófobo (II). Los monómeros (met)acrílicos preferidos incluyen (met)acrilatos sustituidos con MPEG.

20 Otro ejemplo de monómeros adecuados incluye monómeros estirénicos, por ejemplo estireno, viniltolueno y alfa-metilestireno.

Los ejemplos particularmente adecuados de monómeros incluyen estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, acetato de vinilo, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, alquileno o etileno sustituido con halógeno, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, isómeros de (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, isómeros de (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de crotilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, alfa-metilestireno, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isodecilo. Por tanto el alcance de la invención no se limita a monómeros sin grupos reticulables, los monómeros reticulables adecuados para su uso en la presente invención incluyen (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, isómeros de (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, isómeros de (met)acrilato de hidroxibutilo, mono-(met)acrilato de glicerol, ácido (met)acrílico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, metacrilamida de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 2-terc-butil-aminoetilo, (met)acrilato de trietilenglicol, metacrilamida, N,N-dimetil-metacrilamida, N-terc-butil-metacrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-etilol-metacrilamida, ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos los isómeros), dietilamino-alfa-metilestireno, (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, isómeros de dietilamino-alfa-metilestireno, (met)acrilato de trimetoxisililpropilo, (met)acrilato de trietoxisililpropilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de tributoxisililpropilo, (met)acrilato de dimetoximetilsililpropilo, (met)acrilato de diisopropoximetilsililpropilo, (met)acrilato de dimetiloxisililpropilo, (met)acrilato de dietoxisililpropilo, (met)acrilato de dibutoxisililpropilo, (met)acrilato de diisopropoxisililpropilo, isobutileno, y mezclas de los mismos.

Composición polimérica

45 Ejemplos de composiciones poliméricas según la invención comprenden del 1 al 30% en peso de macromonómero hidrófilo (I), del 40 al 98% en peso polímero de hidrófobo (II) y del 2 al 60% en peso de monómero puente (III), en las que el total de macromonómero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) y monómero o monómeros puente (III) es del 100% en peso.

50 Preferiblemente la composición polimérica comprende del 1 al 20% en peso, más preferiblemente del 1 al 15% en peso y lo más preferiblemente del 1 al 10% en peso del macromonómero hidrófilo (I), del 40 al 98, más preferiblemente del 50 al 95% en peso y lo más preferiblemente del 55 al 90% en peso del polímero hidrófobo (II) y del 2 al 60% en peso, más preferiblemente del 5 al 50% en peso y lo más preferiblemente del 7 al 40% en peso del monómero puente (III), en la que el total de macromonómero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) y monómero puente o mezcla de monómeros puente (III) es del 100% en peso.

Según una realización preferida de la invención la composición polimérica puede obtenerse mediante un procedimiento en el que el polímero hidrófobo (II) comprende un grupo etilénicamente insaturado; los monómeros puente (III) son monómeros etilénicamente insaturados; y los componentes (I), (II) y (III) se hacen reaccionar conjuntamente en presencia de un iniciador de radicales. Cualquier iniciador de radicales libres convencional puede utilizarse en la presente invención. Los ejemplos de iniciadores de radicales adecuados incluyen peróxidos orgánicos, hidroperóxidos de éter o acilo, peróxidos de di-éter o diacilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de éter-acilo mixtos, peroxidicarbonatos de éter mixtos y peroxidicarbonatos de acilo mixtos.

65 El polímero hidrófobo (II) puede comprender restos activos de transferencia de cadena injertables en lugar de o así como el grupo insaturado mencionado anteriormente.

El índice de acidez de la composición polimérica en cualquiera de las realizaciones anteriores es preferiblemente inferior a 40 mg de K-OH/g de la composición polimérica; y más preferiblemente inferior a 35, 30, 25; y lo más preferiblemente inferior a 16. Se prefiere un bajo índice de acidez para reducir la hidrólisis y la sensibilidad al agua de la composición polimérica.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición polimérica que comprende las etapas, sin orden particular; de;

añadir juntos y hacer reaccionar

1) macromonómero hidrófilo (I) que tiene una estructura según la fórmula (1):

$R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales;

2) polímero hidrófobo (II);

3) monómero puente (III); y

4) iniciador de radicales libres.

Según una realización preferida, la preparación de la composición polimérica comprende las etapas de

i) añadir el macromonómero hidrófilo (I) al polímero hidrófobo (II), preferiblemente con agitación y calentamiento;

ii) añadir el monómero puente (III) y un iniciador de radicales libres;

iii) añadir opcionalmente un disolvente, preferiblemente inferior al 30% en peso, más preferiblemente inferior al 20% en peso, incluso más preferiblemente inferior al 10% en peso, antes, durante o después de la etapa i) o ii).

La invención se refiere además a una dispersión polimérica acuosa que comprende la composición polimérica descrita anteriormente, dispersada en agua y que comprende opcionalmente además un agente neutralizante, disolvente, agentes de reticulación y/o aditivos, y a un procedimiento preferido para la preparación de la misma que comprende las etapas de:

i) añadir el macromonómero hidrófilo (I) al polímero hidrófobo (II), preferiblemente con agitación y calentamiento;

ii) añadir el monómero puente (III) y un iniciador de radicales libres;

iii) añadir opcionalmente un disolvente, preferiblemente inferior al 30% en peso, más preferiblemente inferior al 20% en peso, incluso más preferiblemente inferior al 10% en peso, antes, durante o después de la etapa i) o ii);

iv) neutralizar la composición polimérica obtenida;

v) añadir agua a la composición polimérica y mezclar para obtener una emulsión secundaria. Preferiblemente la cantidad de agua añadida da como resultado una emulsión de entre el 20 y el 65% en peso, más preferiblemente entre el 30 y el 50% en peso, y lo más preferiblemente entre el 35 y el 45% en peso.

En una realización el disolvente al que se hace referencia en la etapa iii) puede permanecer en la dispersión polimérica acuosa, en este caso el disolvente es preferiblemente miscible con agua y puede ser, por ejemplo, butil éter de etilenglicol. Alternativamente, el disolvente puede eliminarse de modo que no esté presente en la dispersión polimérica acuosa producida, en este caso el disolvente es preferiblemente acetona o metil etil cetona.

Preferiblemente la etapa i) se lleva a cabo a entre 110°C y 200°C y en la etapa (ii) el monómero puente (III) y el iniciador se añaden gradualmente, preferiblemente a lo largo de un periodo de 2 a 6 horas. Los iniciadores son preferiblemente peroxibenzoato de terc-butilo y/o peróxido de di-terc-butilo.

Según una realización preferida alternativa se proporciona un procedimiento de copolimerización *in situ* que comprende las etapas de:

i) producir un polímero hidrófobo (II), preferiblemente un polímero hidrófobo (II) con alto índice de acidez, en un recipiente, preferiblemente mediante reacción de condensación;

ii) añadir un macromonómero hidrófilo (I), que tiene una estructura según la fórmula (1): $R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales, al recipiente

iii) añadir monómero puente (III) y un iniciador de radicales libres al recipiente;

iv) copolimerizar los componentes anteriores;

5 v) calentar preferiblemente el contenido del recipiente hasta una temperatura superior para completar la reacción de condensación;

vi) neutralizar el producto resultante; y

10 vii) dispersar el producto en agua.

Según otra realización preferida alternativa de la invención el polímero hidrófobo II sólo se forma completamente tras la reacción de injerto. Por ejemplo, el procedimiento comprende el injerto del macromonómero I a un polímero precursor que no es hidrófobo, en presencia de monómeros puente III. Posteriormente el prepolímero injertado se modifica para convertirlo en el polímero hidrófobo II. Preferiblemente, el polímero precursor es un polímero, preferiblemente una resina alquídica, que comprende grupos ácido carboxílico, por ejemplo que tiene un índice de acidez de entre 50 y 150, que se modifica tras la reacción de injerto para dar un polímero hidrófobo III mediante reacción con otro polímero, preferiblemente una resina alquídica, que comprende grupos hidroxilo, por ejemplo que tiene un índice de hidroxilo de entre 10 y 80.

20 Los agentes neutralizantes adecuados para su uso en los procedimientos anteriores incluyen compuestos de amina terciaria tales como trialquilamina, monohidroxialquil-dialquilamina, dihidroxialquil-monoalquilamina, trihidroxialquilamina. Los ejemplos específicos incluyen trietilamina; tri-propilamina; tri-butilamina; dimetil-etanolamina; metil-dietanolamina, trietanolamina. Los agentes neutralizantes preferidos se seleccionan para ser compuestos orgánicos no volátiles, por ejemplo hidróxido de amonio.

Una ventaja de la composición polimérica según la presente invención puede encontrarse en una sensibilidad al agua reducida y una mejor estabilidad de dispersión en comparación con la técnica anterior. Esto resulta del injerto juntos del macromonómero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) en presencia de los monómeros puente (III). Como resultado se necesita un nivel reducido de surfactantes para obtener dispersiones estables. Pueden añadirse cantidades minoritarias de surfactantes por ejemplo como agentes de nivelación pero preferiblemente la dispersión polimérica acuosa comprende menos del 3% en peso de surfactante. Sin embargo, lo más preferiblemente la dispersión polimérica acuosa no comprende surfactante.

35 El término surfactante significa un agente tensioactivo distinto del macromonómero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) o monómero o monómeros puente (III). En particular un agente usado para mejorar la estabilidad de la emulsión, también denominado emulsionante.

La composición polimérica según la invención, o una dispersión polimérica acuosa que comprende una composición de ese tipo, se usa preferiblemente para preparar una composición de recubrimiento, particularmente una composición de recubrimiento acuosa; una tinta de impresión; adhesivo; sellante o un material de calafateo.

La preparación de la dispersión polimérica acuosa emplea preferiblemente una cantidad de disolvente inferior al 20% en peso y da como resultado un recubrimiento que tiene un contenido en COV, sin separación o destilación previa, de menos de 225 g/l.

La reacción de reticulación o el curado de las dispersiones acuosas finales tras la aplicación puede ser mediante autooxidación, auto-reticulación o mediante reticulación con un agente de reticulación. Aparte del curado la película también puede endurecer sólo mediante secado. Cuando se usa en esta memoria descriptiva el término curado también implica secado.

Las composiciones de recubrimiento que contienen la composición polimérica muestran estabilidad en almacenamiento mejorada en comparación con composiciones a base de agua usando dispersiones poliméricas de la técnica anterior. Los recubrimientos producidos a partir de tales composiciones presentan mejor color inicial (menos amarillo), mejor resistencia al impacto, mejor retención de brillo tras exposición, mejor resistencia a amarillamiento en oscuridad y mejor estabilidad hidrolítica.

A continuación se expone un método específico para preparar una emulsión secundaria en la que el polímero es una resina alquídica y el macromonómero es un copolímero de bloque de AMSD, descrito como un ejemplo para los fines de ilustración.

Se calienta la resina alquídica hasta 149°C y se añade el macromonómero de copolímero de bloque de AMSD, y opcionalmente disolvente, a la resina alquídica con agitación. Se añade una mezcla de monómeros puente, y peróxidos orgánicos a lo largo de 3-4 horas mediante una bomba dosificadora. Las cantidades típicas de iniciador son del 3-4% de peroxibenzoato de terc-butilo basándose en monómeros y el copolímero de AMSD. Se mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora a 149°C y entonces se añade una pequeña cantidad de un iniciador adicional en

forma del 1% de peróxido de di-terc-butilo como refuerzo. Se mantiene la reacción durante otra hora para completar el procedimiento de polimerización. Para producir la emulsión se mantiene el producto a 88°C, se neutraliza con hidróxido de amoníaco y se mezcla durante 10 minutos. Al producto neutralizado, se le añade agua desionizada a lo largo de 40 a 90 minutos mientras que se mantiene la temperatura a 80°C. La cantidad total de agua reduce el copolímero a una emulsión al 45% de sólidos. Tras añadirse el agua, se mezcla la mezcla durante 15 minutos y entonces se enfría hasta 66°C y se mantiene durante 30-60 minutos. Entonces se enfría la emulsión hasta temperatura ambiente, se filtra y se recoge.

Algunas realizaciones de la invención pueden dar como resultado dispersiones poliméricas que tienen dispersiones de tamaño de partícula promedio superiores a 1000 nm. Las dispersiones que tienen tales tamaños de partícula promedio generalmente no son estables mientras que las dispersiones que tienen tamaños de partícula promedio inferiores a 1000 nm proporcionan mejor estabilidad, buena formación de película y buenas propiedades de recubrimiento. Con el fin de convertir tales dispersiones de partículas grandes en dispersiones de partículas pequeñas, pueden someterse a homogenización usando un homogeneizador de alta presión/alta cizalladura, por ejemplo APV 2000, fabricado por APV-Americas™, o microfluidizador tal como el modelo 110Y fabricado por Microfluidic™. En ambas máquinas, se aplica una energía intensa (cizalladura) a la corriente del producto provocando que las gotitas gruesas se rompan en un tamaño más fino.

Ejemplos

A continuación se exponen varios ejemplos.

Ejemplo 1

Los ejemplos 1-A, 1-B, 1-C y 1-D ilustran, a modo de ejemplo, métodos para preparar los polímeros hidrófobos (II); el macromonómero hidrófilo (I); la composición polimérica que comprende el polímero hidrófobo (II), el macromonómero hidrófilo (I) y el monómero puente (III); y las emulsiones de la composición polimérica resultante de esta invención.

Ejemplo 1-A: preparación de un polímero de resina alquídica hidrófobo (II)

Se cargó un matraz de reacción de cuatro bocas equipado con un condensador; agitador; manto de calentamiento; embudo de adición; termopar unido a una caja de control (serie de control 32A de Love); y trampa de Dean-Stark preparada con metil isobutil cetona, con 28,5 partes (en peso) de Pamolyn-200 (ácido graso insaturado disponible de Hercules Pinova Products, que tiene un contenido del 77% de ácido linolénico y el 22% de ácido oleico), 28,5 partes de ácido graso de aceite de resina, 22,4 partes de trimetilpropano, 20,2 partes de ácido isoftálico, 0,4 partes de anhídrido maleico, 0,05 partes de Fascat 4350 (catalizador de butil-estaño disponible de Arkema Inc.) y 2 partes de metil isobutil cetona, y se calentó bajo un flujo de nitrógeno de 0,5 SCFH (pies cúbicos por hora estándar) ($0,014 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) hasta 165°C. A 165°C, el agua empezó a destilarse por azeotropo. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 230°C y se mantuvo a tal temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez inferior a 8. Se drenó la trampa de Dean-Stark y se aumentó el flujo de nitrógeno hasta 2 SCFH ($0,057 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) para eliminar lo máximo posible la metil isobutil cetona azeotrópica. Se enfrió la resina alquídica hasta 150°C y se filtró.

En este punto, puede usarse la resina para modificación adicional (ejemplo 1-C a continuación) o puede reducirse con co-disolvente miscible en agua tal como glicol éteres hasta el contenido en porcentaje deseado de material no volátil (MNV).

La resina alquídica obtenida tenía un índice de acidez de 7,9; un índice de hidroxilo de 33; un peso molecular promedio en número (Mn) de 1990; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 6700; y una polidispersidad de 3,4.

Ejemplo 1-B: preparación de un macromonómero hidrófilo (I) (tipo HL en bloque) usando AMSD (dímero de alfa-metilestireno)

Se cargó un matraz de reacción de cuatro bocas equipado como en el ejemplo 1-A, con 0,5 partes de metacrilato de metilo, 6 partes de MPEG-550 (metacrilato de metoxipolietilenglicol que tiene un Mn de 550), 5 partes de dímero de alfa-metilestireno y 13 partes de metil éter de propilenglicol y se calentó bajo un flujo de nitrógeno de 0,2 SCFH ($0,006 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) hasta 127°C. Entonces se añadió una mezcla de monómeros de 4,5 partes de metacrilato de metilo, 54 partes de MPEG-550, 2,8 partes de peroxoato de t-butilo a lo largo de 4 horas mediante un embudo de adición. Se aumentó la temperatura hasta 132 -135°C durante toda la adición del monómero. Se añadió una segunda mezcla de monómeros compuesta por 5 partes de metacrilato de metilo, 25 partes de metacrilato de laurilo, 1,2 partes de peroxoato de terc-butilo y 3 partes de glicol éter a lo largo de 2 horas manteniendo la temperatura a un intervalo de 132 -135°C. Se continuó el calentamiento durante 1 hora adicional a 132°C. Se enfrió el macromonómero hidrófilo así obtenido y se filtró.

La resina resultante tenía el 81,3% de material no volátil (MNV); una viscosidad de 435 m Pa·s; un Mn de 2440; un

Mw de 5550; y una polidispersidad de 2,25.

Ejemplo 1-C: preparación de copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica de injerto

5 A un matraz de reacción de cuatro bocas equipado como en el ejemplo 1-A, se añadieron 80 partes del polímero de resina alquídica hidrófobo del ejemplo 1-A y se calentó hasta 150°C. Entonces se añadió el macromonomero hidrófilo del ejemplo 1-B (9,2 partes). Se añadió una mezcla de 4,35 partes de estireno, 3,75 partes de acrilato de butilo, 1,9 partes de metacrilato de metilo, 2,5 partes de ácido metacrílico, 0,8 partes de perbenzoato de terc-butilo, y 0,2 partes de peróxido de di-terc-butilo a lo largo de un periodo de 3 h mientras que se mantenía la temperatura a 150°C. Se mantuvo el contenido de la reacción a 150°C durante 1 hora adicional. Se añadieron otras 0,2 partes de peróxido de di-terc-butilo mientras que se mantenía la reacción a 150°C durante 1 h adicional. Entonces se enfrió el contenido hasta 135°C y se añadieron 23,3 partes de butil éter de propilenglicol.

15 El copolímero de injerto resultante tenía el 79,8% de MNV; una viscosidad de 2700 m Pa·s; un índice de acidez de 18,3; un color de 4; un Mn de 3350; un Mw de 21.275; y una polidispersidad de 6,35.

Ejemplo 1-D: preparación de una dispersión de compuesto acrílico-resina alquídica a base de agua

20 Se cargó un matraz de reacción de cuatro bocas equipado con un condensador; agitador; manto de calentamiento; embudo de adición; y un termopar unido a una caja de control; con 56 partes del copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica de injerto del ejemplo 1-C. Entonces se calentó el polímero de compuesto acrílico-resina alquídica de injerto hasta 80°C. Siguió la adición lenta (10 minutos) de 0,83 partes (neutralización al 90%) de hidróxido de amonio con buen mezclado. Entonces se añadió gradualmente agua desionizada (43 partes) a lo largo de 30-40 minutos con agitación y mezclado vigoroso mientras que se mantenía la temperatura entre 60 - 80°C. Se mantuvo el mezclado adicional durante 15 minutos más. La dispersión acuosa lechosa blanca resultante tenía el 44,3% de MNV; una viscosidad de 2,4 Pascales·segundo; un tamaño de partícula de 364 nm; y un pH de 8,5. La emulsión era estable en cuanto a viscosidad y de pH en condiciones de temperatura ambiente y elevada (120°F (48,9°C)) durante cinco semanas.

30 Ejemplos 2 a 7

Los ejemplos 2 a 7 ilustran varios polímeros hidrófobos (en forma de resinas alquídicas y poliésteres); macromonomeros hidrófilos; y emulsiones. Las tablas 1, 2 y 3 muestran los constituyentes usados en la preparación de los polímeros hidrófobos, los macromonomeros hidrófilos, copolímero de injertos y emulsiones acuosas.

35

Ejemplos 2-A a 7-A: preparación de polímeros hidrófobos (II)

40 La tabla 1 expone el tipo y la cantidad en partes de los materiales de partida usados en la preparación de resinas alquídicas de aceite corto, medio y largo y poliéster-poliololes adecuados para su uso como polímero hidrófobo (II). La preparación de estos polímeros hidrófobos es similar a la descrita para el ejemplo 1-A y resultará clara para los expertos en la técnica basándose en el ejemplo 1-A. Para el poliéster o las resinas alquídicas con índice de acidez inferior, se usa versatato de glicidilo (Cardura E-10 de Hexion Specialty Chemicals) para consumir los grupos ácido carboxílico residuales tal como se muestra en los ejemplos 3-A y 5-A.

45

Tabla 1

Ejemplo n.º →	2-A	3-A	4-A	5-A	6-A	7-A
Materiales de partida ↓	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de cadena interrumpida	Resina alquídica de aceite largo	Resina alquídica de aceite corto	Resina alquídica de cadena interrumpida	Poliéster-poliololes
Aceite de soja FA		30,5		26,4	34,9	
Aceite de resina FA	26		55			
Aceite de linaza FA	26					
Ácido benzoico		18,2		9,2	12,8	
Trimetilolpropano	25			19,5		8,1
Pentaeritritol		23,2	16	9,2	23,5	
Glicerol			5,4			
Neopentilglicol						38,2
Ácido isoftálico	22,6					32,2
Anhídrido ftálico		25,2	22,6	31,8	28,3	12,9
Ácido adípico						5,9

Anhídrido maleico	0,4		0,5	0,1	0,5	2,6
Cardura E-10 P		2,9		3,9		
Butil éter de etilenglicol						11

Ejemplos 2-B a 6-B: preparación de macromonómeros hidrófilos (I)

5 La tabla 2 expone el tipo y la cantidad en partes de los materiales de partida usados en la preparación de macromonómeros hidrófilos (I). La preparación de los macromonómeros hidrófilos resultantes de la tabla 2 es similar a la descrita por el ejemplo 1-B, excepto por el ejemplo 5-B. Se preparó el ejemplo 5-B en tres etapas consecutivas tal como sigue.

10 La primera etapa implicó una polimerización acrílica a alta temperatura y presión para preparar un primer bloque hidrófilo, H1. En un reactor de presión de 5 litros se cargaron 25 partes de acetato de butilo. Se presurizó el contenido del reactor con nitrógeno hasta 75 psi (517 kPa) y se calentó hasta 195°C. Se añadió una mezcla de monómeros compuesta por 35,5 partes de acrilato de hidroxietilo, 34 partes de metacrilato de hidroxietilo y 30,5 partes de metacrilato de metilo a lo largo de 2,5 horas mientras se mantenía la temperatura a 195°C y la presión a 75 psi (517 kPa). Entonces se mantuvo la reacción a 195°C durante 1 hora adicional. Entonces se redujo la temperatura hasta 140°C y la presión hasta 24 psi (165 kPa). Se añadió una mezcla de 0,3 partes de perbenzoato de t-butilo, 0,01 partes de peróxido de di-t-butilo y 3 partes de acetato de butilo a lo largo de 1 hora. Tras mantener durante hora adicional, se separó el producto de reacción de los compuestos volátiles para proporcionar macromonómero hidroxil-funcional (H1) al 97,7% de sólidos.

20 La segunda y tercera fases de la preparación implicaron la inserción del segundo bloque hidrófilo (H2) y luego el bloque lipófilo para obtener un tribloque ABC o macromonómero hidrófilo de tipo H1H2L, 5-B. A un reactor similar al descrito para el ejemplo 1-B, se le añadieron 33,25 partes del macromonómero hidroxil-funcional anterior (H1) y se calentó hasta 140°C. Se añadió una mezcla de 32,5 partes de metacrilato de MPEG-550, 5 partes de metacrilato de metilo y 0,28 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo a lo largo de 3 horas. Tras mantener durante 30 minutos adicionales, se añadió una segunda mezcla de monómeros compuesta por 25 partes de metacrilato de laurilo, 5 partes de metacrilato de metilo y 0,22 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo a lo largo de 3 horas a 140°C. Tras mantener a 140°C durante 30 minutos, se añadieron 10 partes de butil éter de etilenglicol y se continuó el calentamiento durante 30 minutos adicionales. El macromonómero H1H2L resultante tenía un % de sólidos del 90,9; un índice de acidez de 2; Mw de diversas etapas de 2600, 4171 y 14.200 para el H1, H1-H2 y H1-H2-L respectivamente.

Tabla 2

Ejemplo n.º →	2-B	3-B	4-B	5-B	6-B
Materiales de partida ↓	Macro-monómero hidrófilo de tipo HL*	Macro-monómero hidrófilo de tipo HL	Macro-monómero hidrófilo de tipo H**	Macro-monómero hidrófilo de tipo H1H2L***	Macro-monómero hidrófilo de tipo HL
Metil éter de propilenglicol	16	16	16		
Butil éter de propilenglicol					37
Butil éter de etilenglicol				9	
Metacrilato de metilo		15	35	19,9	
Ácido metacrílico					21,4
Metacrilato de metoxipolietilenglicol MPEG550	57	60	60	32,5	
Dímero de alfa-metilestireno	5	5	5		5,4
Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo	4	4	4	4,7	
Metacrilato de laurilo	38	20		25	37
Metacrilato de hidroxietilo				11,0	6,3
Metacrilato de butilo					30
Acrilato de hidroxietilo				11,5	
* tipo HL = hidrófilo/lipófilo, *** tipo H = hidrófilo, *** tipo H1H2L = hidrófilo 1-hidrófilo 2/lipófilo					

35 Se produjeron los macromonómeros hidrófilos (ejemplos 2-B a 6-B) expuestos en la tabla 2 como los macromonómeros anfífilos en bloque de tipo HL; es decir, tienen la estructura general HL=CH₂ por la cual la fase hidrófila se separa del enlace insaturado mediante la fase lipófila. El ejemplo 5-B está provisto de dos fases hidrófilas H1 y H2 diferentes.

Ejemplos 2-C a 6-C: preparación de copolímeros injertados

5 La tabla 3 expone el tipo y la cantidad en partes de materiales de partida usados en la preparación de ejemplos de copolímeros injertados que comprenden los macromonómeros hidrófilos (I) de los ejemplos 2-B a 4-B injertados en el polímero hidrófobo (II) del ejemplo 2-A; y del macromonómero hidrófilo (I) del ejemplo 1B injertado en los polímeros hidrófobos (II) de 6- A y 4-A.

Tabla 3

Ejemplo n.º	2-C	3-C	4-C	5-C	6-C
Materiales de partida ↓	Copolímero de injerto de compuesto acrílico-resina alquídica	Copolímero de injerto de compuesto acrílico-resina alquídica			
Polímero hidrófobo	(2-A)77,3% al 99,3% de MNV	(2-A) 78,2% al 99,3% de MNV	(2-A) 77,3% al 99,3% de MNV	(6-A) 81% al 98,8% de MNV	(4-A) 81% al 98,6% de MNV
Macro-monómero hidrófilo	Ejemplo n.º 2-B 12% al 79% de MNV	Ejemplo n.º 3-B 6,1% al 80,5% de MNV	Ejemplo n.º 4-B 12% al 83,8% de MNV	Ejemplo n.º 1-B con contenido en sólidos superior* 7,9% al 95,25% de MNV	Ejemplo n.º 1-B con contenido en sólidos superior* 8,35% al 95,25% de MNV
Estireno	3,4	5,1	3,4	3,1	3,1
Metacrilato de metilo	1,35	2,3	1,35	3,5	3,5
Ácido metacrílico	2,0	2,8	2,0	4,0	4,0
Acrilato de butilo	2,9	4,4	2,9	1,9	1,9
Perbenzoato de t-butilo	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Peróxido de di-t-butilo	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
* Se prepara el ejemplo n.º 1-B con un contenido en sólidos superior (95,25%)					

10

Ejemplos 2-D a 6-D: preparación de emulsiones de resina alquídica secundarias

15 La tabla 4 proporciona las características de las emulsiones de resina alquídica secundarias preparadas mediante dispersión de las resinas 2-C, 3-C, 5-C y 6-C. Los procedimientos experimentales usados para dispersar las muestras fueron similares a los descritos para el ejemplo 1-C, excepto por el ejemplo 6-D. Para 6-D, se colocó el copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica neutralizado, 6-C, en un recipiente con camisa de agua unido a un dispersor de alta velocidad. Se añadió gradualmente agua a lo largo de 1 hora mientras se mezclaba a 2000-6000 rpm. Se mantuvo la temperatura de la mezcla por encima de 60°C. No se observó inversión al 45% de sólidos por encima de 60°C. Se dejó que la mezcla lechosa blanca se invirtiera mientras se enfriaba hasta temperatura ambiente durante la noche, para obtener una dispersión acuosa de 6-D que requería procesamiento adicional (véase el ejemplo 15).

20 La dispersión del copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica 4-C proporcionó una emulsión de alta viscosidad con tamaño de partícula grande. Para lograr un tamaño de partícula menor y viscosidad inferior puede usarse homogenización de alta presión/alta cizalladura. Alternativamente puede lograrse un copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica más fácilmente dispersado que comprende polímero hidrófobo 2-A y macromonómero hidrófilo 4-B, usando el procedimiento de copolimerización *in situ* descrito de manera general anteriormente en la sección titulada composición polimérica y más específicamente en el ejemplo 14 a continuación.

25

Tabla 4: emulsiones de resina alquídica de los ejemplos 2-D a 6-D

Ejemplo n.º	2-D	3-D	5-D	6-D
Copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica	2-C	3-C	5-C	6-C
Índice de acidez	15	19	32	30
% de sólidos	45,5	44,85	45,6	44,5
Tamaño de partícula (nm)	200	217	826	1630
Viscosidad m. Pascal S.	244	536	11460	9818

30

Ejemplos 7: preparación de dispersión de resina alquídica a base de agua usando macromonomero hidrófilo de tipo LH

5 Este ejemplo es idéntico al del ejemplo 1 excepto porque el orden del bloque hidrófilo (H) y el bloque lipófilo (L) con relación al enlace etilénicamente insaturado se ha invertido en el macromonomero hidrófilo para proporcionar la estructura LH=CH₂.

Ejemplo 7-B: preparación de macromonomero hidrófilo de tipo LH

10 A un matraz de reacción de cuatro bocas equipado con un condensador; agitador; manto de calentamiento; embudo de adición; y un termopar unido a una caja de control, se le añadieron 0,5 partes de metacrilato de metilo, 2,5 partes de metacrilato de laurilo (el componente lipófilo), 5 partes de dímero de alfa-metilestireno y 13 partes de metil éter de propilenglicol y se calentó el contenido bajo un flujo de nitrógeno hasta 127°C. Entonces se añadió una mezcla de monómeros de 4,5 partes de metacrilato de metilo, 22,5 partes de metacrilato de laurilo (el componente lipófilo, L),
15 1,4 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo a lo largo de 2 horas mediante un embudo de adición. Se aumentó la temperatura hasta 132-135°C durante toda la adición de monómero. Se añadió una segunda mezcla de monómeros compuesta por 5 partes de metacrilato de metilo, 60 partes de MPEG-550 (el componente hidrófilo, H), 2,6 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo y 0,75 partes de monometil éter de propilenglicol a lo largo de 4 horas manteniendo la temperatura en el intervalo de 132-135°C. Se continuó el calentamiento durante 1 hora
20 adicional a 132°C. Se enfrió el macromonomero hidrófilo de tipo LH así obtenido y se filtró.

La resina resultante tenía el 84,8% de MNV; una viscosidad de 500 mPa·s; y un índice de acidez de 0,7.

Ejemplos 7-C y D: preparación de copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica de injerto

25 La preparación de la dispersión de resina alquídica acuosa usando el macromonomero hidrófilo de tipo LH de 7A fue idéntica a la preparación del procedimiento en los ejemplos 1-C y 1-D. Se usaron las siguientes cantidades de componentes, 80 partes de resina alquídica del ejemplo 1-A; 8,8 partes de macromonomero del ejemplo 7-B; 4,4 partes de estireno; 3,75 partes de acrilato de butilo; 1,7 partes de metacrilato de metilo; 2,2 partes de ácido metacrílico; 0,7 partes de perbenzoato de t-butilo; 0,4 partes de peróxido de di-t-butilo; y 11 partes de butil éter de etilenglicol.
30

La resina alquídica del copolímero obtenido tenía un % de sólidos del 87,5; una viscosidad de 9850-14800 mPa·s; y un índice de acidez de 20. Tras la dispersión de 114 partes del copolímero de compuesto acrílico-resina alquídica de injerto, con 0,9 partes de dimetiletanolamina y 86 partes de agua, se obtuvo una emulsión acuosa de resina alquídica secundaria. Esta emulsión era estable y tenía un pH de 8,9, una viscosidad de 8,25 Pascales-segundo, un % de sólidos del 49,5, y tamaño de partícula de 158 nm.
35

Ejemplos 8 y 9: efecto de la presencia de monómeros puente

40 El ejemplo 8 es un ejemplo comparativo en el que se intenta producir una dispersión acuosa usando el polímero hidrófobo del ejemplo 1-A y el macromonomero hidrófilo del ejemplo 1-B, en ausencia de monómeros puente. La dispersión acuosa del ejemplo 8 no fue estable, su viscosidad fue muy alta, y el tamaño de partícula no pudo medirse.
45

Al ejemplo 9, en comparación con el ejemplo 8, se le proporcionaron los monómeros puente del ejemplo 1-C al 25%. El ejemplo 9 tenía un índice de acidez de 27, mostró formación de partículas pequeñas y tenía una buena estabilidad.

50 Los detalles de los ejemplos 8 y 9 se proporcionan en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo n.º	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Polímero hidrófobo (II) del ejemplo 1-A	91,4%	67,5%
Macromonomero hidrófilo (I) del ejemplo 1-B	8,6%	7,5%
Monómeros puente (III) tal como se usan en el ejemplo 1-C	0%	25%
Perbenzoato de t-butilo		1,25
Peróxido de di-t-butilo		0,6
Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo	3,4	
Índice de acidez	5,0	27,8
% de sólidos de la dispersión	40%	40%
Viscosidad (Pascal-segundo)	29	0,9
Tamaño de partícula (nm)	No medible	114

Ejemplo 10: ejemplo comparativo

Este ejemplo es una repetición del ejemplo 1 que se diferencia en que el polímero hidrófobo (II), macromonomero hidrófilo (I) y monómeros puente (III) sólo se mezclan físicamente de modo que no se produce ninguna reacción química o enlace covalente entre los componentes.

Ejemplos 10-C: copolímero acrílico:

Se copolimerizó por separado la composición de los monómeros puente del ejemplo 1-C. Por tanto se añadieron 57 partes de butil éter de etilenglicol a un recipiente de polimerización (recipiente similar al del ejemplo 1) y se calentó hasta 132°C. Se añadió una mezcla de 35 partes de estireno, 30 partes de acrilato de butilo, 15 partes de metacrilato de metilo, 20 partes de ácido metacrílico, 4 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo y 1,7 partes de butil éter de etilenglicol a lo largo de un periodo de 4 horas mientras que se mantenía la temperatura a 132°C. Adicionalmente, se añadieron 1,7 partes de butil éter de etilenglicol. Se mantuvo el contenido de la reacción a 132°C durante 1 hora. Se añadieron otras 0,5 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo mientras se mantenía la reacción a 132°C durante 1 h adicional. Entonces se enfrió la reacción hasta 135°C y se añadieron 1,7 partes de butil éter de etilenglicol.

La disolución acrílica obtenida tenía un contenido del 64,7% de sólidos, una viscosidad de 27 mPa·s y un índice de acidez de 113.

Ejemplos 10: combinación física de polímero hidrófobo (II), macromonomero hidrófilo (I) y monómeros puente polimerizados (III):

A un matraz de fondo redondo, se le añadieron 80 partes del polímero de resina alquídica hidrófobo del ejemplo 1-A (99,8% de sólidos), 19,3 partes del polímero acrílico del ejemplo 10-C (64,7% de sólidos) y 9,2 partes del macromonomero hidrófilo del ejemplo 1-B (81,3% de sólidos) y 9,2 partes de butil éter de etilenglicol. Se calentó la combinación física hasta 60°C y se añadieron 2,7 partes de dimetiletanolamina (80% de neutralización) durante la agitación. A esta mezcla se le añadieron 127 partes de agua. Se completó el procedimiento de dispersión tal como se describió en el ejemplo 1-D. La dispersión lechosa acuosa resultante no fue estable y se floculó inmediatamente tras el enfriamiento hasta condiciones ambientales.

Ejemplos 11: ejemplo comparativo:

Este ejemplo fue una repetición del ejemplo 1, excepto porque en primer lugar se copolimerizaron el macromonomero hidrófilo (I) y los monómeros puente (III) y entonces se añadieron al polímero hidrófobo (II) para formar una mezcla física sin ninguna reacción química o enlaces covalentes entre el polímero hidrófobo y el polímero hidrófilo y monómeros puente previamente copolimerizados.

Ejemplos 11 BC: copolimerización de macromonomero hidrófilo y monómeros puente:

A un recipiente de reacción (similar al descrito en el ejemplo 1), se le añadieron 26,7 partes de butil éter de etilenglicol y 46,1 partes del macromonomero hidrófilo del ejemplo 1-B (81,3% de sólidos). Se calentó el contenido de la reacción hasta 132°C y se añadió una mezcla de 21,9 partes de estireno, 18,75 partes de acrilato de butilo, 9,4 partes de metacrilato de metilo, 12,5 partes de ácido metacrílico y 1,5 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo a lo largo de un periodo de 4 horas mientras que se mantenía la temperatura a 132°C. Se mantuvo el contenido de la reacción a 132°C durante 1 hora adicional. Se añadieron otras 0,2 partes de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo y 0,3 partes de butil éter de etilenglicol mientras que se mantenía la reacción a 132°C. El copolímero acrílico resultante tenía el 62% de sólidos; una viscosidad de 21 mPa·s y un índice de acidez de 77.

Ejemplos 11: combinación física de polímero hidrófobo y el macromonomero hidrófilo y monómeros puente previamente copolimerizados:

A un matraz de fondo redondo, se le añadieron 80 partes del polímero de resina alquídica hidrófobo del ejemplo 1-A (99,8% de sólidos), 32 partes del copolímero preparado en el ejemplo 11-BC (62% de sólidos) y 2,7 partes de butil éter de etilenglicol. Se calentó la combinación física hasta 60°C y se añadieron 2,9 partes de dimetiletanolamina (85% de neutralización) durante la agitación. A esta mezcla, se le añadieron 129 partes de agua y se completó el procedimiento de dispersión tal como se describió en el ejemplo 1-D. La dispersión lechosa acuosa resultante no fue estable y se floculó inmediatamente tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Ejemplos 12:

Este ejemplo se refiere a emulsiones poliméricas secundarias basadas en poliéster-poliol.

Ejemplo 12-A: preparación de poliéster-poliol

En un reactor similar al descrito en el ejemplo 1-A, se cargaron los materiales de partida indicados en la tabla 6 y se calentaron hasta 225°C. Se usó xileno para eliminar agua mediante azeotropo y se detuvo la reacción tras lograr un índice de acidez de 6. Se añadió butil éter de etilenglicol para proporcionar una disolución de poliéster-poliol que tenía el 93,7% de sólidos; una viscosidad de 6340 mPa·s y un índice de acidez de 4,4.

5

Tabla 6: poliéster-poliol hidrófobo del ejemplo 12-A

Material de partida	Cantidad
NPG-90	37,8
Trimetilolpropano	8,1
Ácido adípico	8,4
Ácido isoftálico	32
Anhídrido ftálico	12,8
Anhídrido maleico	0,85
Facat 4102	0,04
Tolueno	4
Butil éter de etilenglicol	6,6

Ejemplos 12-C/D: preparación de copolímero de compuesto acrílico-poliéster-poliol y dispersión acuosa:

10

En un reactor similar al descrito en el ejemplo 1-C, se cargó la cantidad apropiada (tabla 7) de poliéster-poliol del ejemplo 12-A (tabla 7) junto con el macromonomero hidrófilo (tabla 7) del ejemplo 1-B al 95,25% de sólidos. Se calentó la mezcla de reacción hasta 120°C. Entonces se añadieron los monómeros acrílicos de la tabla 7 a lo largo de 1 hora. Se continuó la reacción tal como se describió en el ejemplo 1-C. Tras el enfriamiento hasta 60°C y neutralización con di-metiletanolamina (DMEA), se transfirió la mezcla de reacción a un recipiente dispensador de alta velocidad y se añadió lentamente agua con agitación vigorosa a lo largo de 1 hora. La dispersión blanca lechosa resultante tenía el 40% de sólidos; un pH de 8,6; tamaño de partícula de 210 nm y viscosidad reducida de 68 Pascal·S al 30% de sólidos.

15

20

Tabla 7: copolímero de injerto de compuesto acrílico-poliéster-poliol del ejemplo 12-C/D

Material de partida	Cantidad
Ejemplo 12-A al 93,5% de sólidos	84,5
Ejemplo 1-B al 95,25% de sólidos	7,8
Metacrilato de metilo	3,5
Estireno	3,12
Acrilato de butilo	1,9
Ácido metacrílico	4
Perocetoato de t-butilo	0,6
Dimetiletanolamina	4,45
Agua desionizada	140

Ejemplo 13: ejemplo comparativo:

25

Este es un ejemplo comparativo preparado según los procedimientos de la patente estadounidense (Billiani *et al.* patente estadounidense 5.698.625, 1997) y la composición específica de Resydrol AY 586 basada en la notificación australiana (NICNAS - PLC/ 400, 2004).

30

Por tanto a partir de la polimerización por radicales libres de los materiales de partida de la tabla 8 a 138°C con un tiempo de adición de monómeros de 6 horas, se obtuvo un copolímero de compuesto acrílico-ácido graso al 95,35% de sólidos.

Tabla 8: componentes para el copolímero de ácido graso-compuesto acrílico del ejemplo 13

Material de partida	Cantidad
Ácido graso de linaza	33%
Metacrilato de isobutilo	27,1
Ácido graso de linaza	8,4
Ácido metacrílico	20,6
Viniltolueno	6
Monometacrilato de pentapropilenglicol	4,9
Perbenzoato de t-butilo (iniciador)	7,5
Perocetoato de t-butilo (refuerzo)	0,5

35

Se obtuvo una resina alquídica modificada con el copolímero de ácido graso-compuesto acrílico anterior usando los materiales de partida de la tabla 9. Tras la neutralización y dispersión, se obtuvo una dispersión de resina alquídica viscosa que tenía el 38,1% de sólidos; un índice de acidez de 53 mg de KOH/g; una viscosidad de 14,4 Pascal·S.; un tamaño de partícula de 168 nm; un pH de 8,45 y una densidad de 1,01 g/cc.

5

Tabla 9: componentes de dispersión de resina alquídica del ejemplo comparativo 13

Material de partida	Cantidad
Ácido graso de linaza	28,5%
Pentaeritritol	13,6
Pamolyn 347	8,3
Ácido isoftálico	12,4
Pérdida de agua frente a AV = 30	(4,4)
Copolímero de ácido graso-compuesto acrílico de la tabla 8 al 95,7% de sólidos	42
Retirada de agua	(0,3)
Retirada de xileno	(2)
Hidróxido de amonio al 25%	5
Agua desmineralizada	150

Ejemplos 14: procedimiento de copolimerización *in situ*

10

Este ejemplo ilustra un aspecto adicional de la presente invención en el que se usa un procedimiento modificado para preparar la dispersión polimérica. En un recipiente de reacción similar al descrito por el ejemplo 1-A, se cargan los componentes A de la tabla 10 y se calientan hasta 200°C bajo nitrógeno. Se mantiene la reacción durante una hora, entonces se añaden los componentes B de la tabla 10. Se continúa el calentamiento a 230°C hasta que se logra un índice de acidez de 30 mientras que se recoge agua (usando metil propil cetona como el disolvente azeotrópico). Tras el enfriamiento hasta 165°C, se añaden los componentes C a lo largo de 1 hora, seguido por la adición de D y el mantenimiento de la reacción durante una hora adicional a 165°C. Entonces se aumenta la temperatura de reacción hasta 190-195°C hasta que se logra un índice de acidez de 30. Se enfría el producto de reacción, se neutraliza con trietilamina y se dispersa en agua tal como se describe en el ejemplo 6-D hasta el 40% de sólidos. La dispersión de resina alquídica resultante tiene el 40% de sólidos y un tamaño de partícula de 108 nm a un pH de 9,1.

15

20

Tabla 10: dispersión de resina alquídica preparada por el procedimiento *in situ* del ejemplo 14

Segmento	Material de partida	Cantidad
A	Ácido graso de aceite de resina	49,6
	Pentaeritritol	9,9
	Glicerina	2,6
	Fosfito de trifenilo	
B	Glicerina	12,4
	Anhídrido hexahidroftálico	
	Anhídrido maleico	
	Pérdida de agua frente a AV = 30	(4,4)
C	Macromonómero hidrófilo del ejemplo 1-B	7,5
	Metacrilato de metilo	3,5
	Estireno	3,1
	Acrilato de butilo	1,9
	Ácido metacrílico	4
	Peróxido de di-t-butilo	0,6
D	Peróxido de di-t-butilo	0,05
	Pérdida de agua frente a AV = 30	(0,6)
	Trietilamina	5,9

25

Ejemplos 15: homogenización del ejemplo 6-D

Este ejemplo demuestra el uso de un equipo de alta cizalladura para la producción de una emulsión polimérica secundaria acuosa estable según la presente invención. Emulsiones de resina alquídica secundarias que tienen un

tamaño de partícula promedio mayor que 1000 nm no son estables y requieren un procesamiento adicional al descrito en los ejemplos 1-D o 6-D. Las dispersiones de tamaño de partícula promedio inferiores a 1000 nm son necesarias para mejor estabilidad, buena formación de película y buenas propiedades de recubrimiento. Por tanto, se somete la emulsión de resina alquídica secundaria del ejemplo 6-D a homogenización usando un homogeneizador de alta presión/alta cizalladura (APV 2000, fabricado por APV-Americas). En la tabla 11 se muestran los parámetros de procesamiento usados y los datos de estabilidad resultantes. Los datos de la tabla 11 demuestran claramente una reducción drástica de tamaño de partícula tras el primer pase a través del homogeneizador. Además, el tamaño de partícula, la viscosidad y el pH permanecieron relativamente constantes durante todo el estudio.

Tabla 11: homogenización y estabilidad de emulsiones de resina alquídica secundarias

Procesamiento mediante homogenización				
	Temperatura (entrada) °C	Temperatura (salida) °C	Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad m Pascal·S.
Inicial	25	NA	1636	9818
Primer pase	25	60	400	NA
Segundo pase	50	63	340	490
Estabilidad de las emulsiones de resina alquídica homogenizadas				
	Tiempo días	pH	Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad m Pascal·S.
Temp. ambiente	4	8	350	490
Horno (120°F (48,9°C))	4	8	340	350
Temp. ambiente	19	8	330	470
Horno 120°F (48,9°C))	19	7,8	414	200
Temp. ambiente	34	8	320	430
Horno 120°F (48,9°C))	34	7,6	760	132

Ejemplos 16: estabilidad y propiedades de recubrimientos de resinas y recubrimientos

En el ejemplo 16A, se compara la estabilidad de una dispersión de resina alquídica de la presente invención (ejemplo 1D) con un ejemplo comercialmente disponible de dispersión de resina alquídica (Resydrol AY 586 disponible de Cytec Industries Inc.; similar al ejemplo comparativo 13). En el ejemplo 16B, se comparan la estabilidad en almacenamiento y las propiedades de película de recubrimientos preparados a partir de la presente invención (ejemplo 1D), y Resydrol AY 586.

Ejemplos 16-A: estabilidad de emulsiones de resina alquídica:

Tabla 12: estabilidad de emulsiones de resina alquídica de los ejemplos 1D y Resydrol AY 586 a 120°F (48,9°C))

Muestra	Tiempo de envejecimiento (días)	pH	Tamaño de partícula (nm)	Viscosidad Pascal·S.
Ejemplo 1 al 45% de sólidos	Inicial (0)	8	185	2,4
	14	8	201	1,8
	21	8	--	1,7
	28	8	240	1,5
% de cambio		0%	30%	37,5%
Resydrol AY 586 comparativo	Inicial (0)	7,5	91	43,5
	14	6,7	107	180
	21	6,7	--	361
	28	6,6	112	250
% de cambio		12%	23%	475%

Los resultados (tabla 12) de estabilidad en cámara caliente de la emulsión de resina alquídica del ejemplo 1 frente a la de Resydrol AY 586 muestran que la presente invención tiene una variación mínima de pH y viscosidad tras almacenamiento en almacenamiento en cámara caliente.

Ejemplos 16-B: estabilidad en almacenamiento de pintura preparada a partir del ejemplo 1D:

Se prepararon dos pinturas blancas, la primera usando la emulsión de resina alquídica del ejemplo 1D y la segunda usando una dispersión de resina alquídica de Resydrol AY 586. En la tabla 13 se exponen las formulas de pinturas particulares. Las propiedades comparativas de estas pinturas se exponen en la tabla 14.

Los datos indican el rendimiento superior de pintura preparada según la presente invención. Se obtienen mayor retención de brillo, menos amarillamiento y mayor impacto inverso para la pintura del ejemplo 16-B.

5

Tabla 13: fórmula de pintura blanca del ejemplo 16-B

Material	Descripción	Función	Proveedor	Libras (kg)	Galones (litros)
En un recipiente de dispersión de alta velocidad, añadir					
Dowanol PnP	Monopropil éter de propilenglicol	Co-disolvente	Dow Chemical	12,0 (5,4)	1,63 (6,17)
Agua desionizada	Agua tratada	Dilución y ajuste de viscosidad		56,0 (25,4)	6,72 (25,44)
Disperbyk-182	Un copolímero de bloque con grupos afines al pigmento	Dispersante de pigmento	Byk Chemie	18,0 (8,2)	2,10 (7,95)
DrewPlus L-405	Una sílice hidrófoba dispersada en siliconas	Antiespumante	Air Products and chemicals Inc.	0,3 (0,1)	0,04 (0,15)
Tamizar con agitación					
R-706	TiO ₂ tratado en superficie	Pigmento blanco	DuPont	(127,0)	8,40 (31,80)
Dispersar a alta velocidad durante 30 minutos y entonces añadir con agitación moderada					
Ejemplo 1-D	Dispersión de resina alquídica	Aglutinante de pigmento		600,0 (272,2)	71,09 (269,10)
Trietilamina	Amina orgánica terciaria	Neutralización y ajuste de pH	Air Products y chemicals Inc.	2,0 (0,9)	0,33 (1,25)
Mezclar previamente, entonces añadir con agitación					
Dowanol PnP	Monopropil éter de propilenglicol	Co-disolvente	Dow Chemical	25,0 (11,3)	3,40
Hydrocure con cobalto al 5%	Carboxilato de metal reducible en agua	Catalizador de oxidación o secador	OM Group, Inc.	7,5 (3,4)	0,97 (3,67)
DRI-Rx	2,2'-Bipiridilo	Sinergista secador	OM Group, Inc.	1,0 (0,5)	0,12 (0,45)
Mezclar previamente, entonces añadir con agitación					
Exkin n.º 2	Metiletilcetoxima	Agente antipiel	Condea Servo B.V.	2,5 (1,1)	0,33 (1,25)
Surfynol 104 DPM	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	Mejora el flujo, nivelación y humectación del sustrato	Air Products and chemicals Inc.	3,75 (1,70)	0,40 (1,51)
Raybo 60		Aditivo anti-oxidación ultrarrápida	Raybo Chemical Company	3,75 (1,70)	0,49 (1,85)
Byk 024		Antiespumante	Byk Chemie	2,50 (1,13)	0,30 (1,14)
Si es necesario, ajustar el pH hasta 8,3-8,8 con					
Trietilamina	Amina orgánica terciaria	Neutralización y ajuste de pH	Air Products and chemicals Inc.		
Ajustar viscosidad hasta 80-85 UK con					
Agua desionizada	Agua tratada	Dilución y ajuste de viscosidad		30,70 (13,93)	3,68 (13,93)
TOTAL				1045,00 (474,00)	100,00 (378,54)

Constantes de formulación de pintura de la tabla 13	Método de prueba	Valor típico
pH	ASTM E 10	8,7
Viscosidad, unidades de Krebs (UK)	ASTM D 5626	85
Viscosidad, ICI (Poise)	ASTM D 4287	0,6
Resistencia a la deformación de Leneta (mil)	ASTM D 4400	8
% en peso de sólidos	Calculado	54,3

ES 2 395 891 T3

% en volumen de sólidos	Calculado	41,1
Razón de pigmento con respecto a aglutinante	Calculado	1,0/1
Concentración en volumen de pigmento (%)	Calculado	20,5
Brillo 20° / 60° (tras 7 días a 77°F, 1,25 mil de espesor de película seca)	D 523	82/90
Compuestos orgánicos volátiles (gramos/litro)	Calculado	240

Tabla 14: propiedades de recubrimientos de pintura blanca del ejemplo 16-B

	Método de prueba	Ejemplo 1	Resydrol AY 586
Propiedades de secado, 3 mil reducción en húmedo			
Secado al tacto (h.min)	ASTM D 5895	4,0	1,5
Sin pegajosidad	ASTM D 5895	5,5	4,5
Seco absoluto	ASTM D 5895	6,5	8,0
Secado completo	ASTM D 5895	10,5	9,0
Retorcimiento con pulgar 24 h	ASTM D 1640	OK	OK
Pegajosidad de la superficie tras 24 h	Presión con dedo	OK	OK
Propiedades de película seca* tras 7 días a 77°F			
Brillo 20° /60°	ASTM D 523	81/91	84/93
Valor de "b"***, sistema CIElab	ASTM E 1347	4,3	6,5
Impacto, inverso (pulgadas-lb.)	ASTM D 2794	160	<10
Dureza, König (s)	ASTM D 4366	15	25
Humedad de condensación, 140F (6 h), Brillo 20°/60 °	ASTM D 4585 ASTM D 523	42/70	59/82
Niebla salina (168 h), sistema de clasificación: 10- sin efecto, 0- deterioro total	Observación visual ASTM B 117	8	2
Amarillamiento tras 1 mes de curado en oscuridad, valor de "b"***, sistema CIElab	ASTM E 1347	4,7	8,4
Exposición a QUV (100 h), fuente de luz de 313 nm, brillo 20°/60°	ASTM D 4587, Pro. A ASTM D 523	41/77	6/51
Exposición a QUV (100 h), fuente de luz de 313 nm YI (índice de amarillamiento)**	ASTM D 4587, Pro. A ASTM E 313	5,9	9,4
Estabilidad de la pintura y propiedades de película seca* tras el almacenamiento			
UK/pH inicial (antes del almacenamiento)	ASTM D 5626 / E 10	79/8,3	93/8,3
UK/pH tras 1 mes a 77°F (25°C)	ASTM D 5626 / E 10	80/8,3	91/8,1
UK/pH tras 1 mes a 120°F (49°C)	ASTM D 5626 / E 10	70/7,8	87/7,9
Secado completo, tras 1 mes a 120°F (49°C)	ASTM D 5895	19 h	24 h
Brillo 20 °/60 °, tras 1 mes a 120°F (49°C)	ASTM D 523	83/92	70/88
Valor de "b"***, CIElab, tras 1 mes a 120F (49°C)	ASTM E 1347	5,4	7,2
Impacto, inverso (pulgadas-lb.) tras 1 mes a 120F (49°C)	ASTM D 2794	160	<10
* Se aplicaron los recubrimientos para limpiar, calibre 16, acero laminado en frío sin tratar proporcionando un espesor de película seca de 1,2-1,4 mil.			
** un valor de "b" o YI mayor indica un nivel más alto de amarillamiento indeseado			

- 5 A partir de los resultados mostrados en la tabla 14 puede observarse que, en comparación con Resydrol AY 586, el ejemplo 1 de la presente invención presenta mejor valor de "b" inicial; mejor valor de impacto inverso inicial; mejor resistencia a la niebla salina; mejor valor de "b" tras un mes de curado en oscuridad; mejor retención de brillo tras

exposición a UV; mejor resistencia al amarillamiento tras exposición a UV; mejor estabilidad hidrolítica tal como se muestra por el mantenimiento del valor de pH tras 1 mes a 77°F (25°C); y mejor tiempo de secado completo, valor de brillo, valor de b y valor de impacto inverso tras un mes a 120°F (49°C).

5 Ejemplo 17

El ejemplo 17 es un ejemplo en el que una primera resina alquídica que tiene un alto índice de acidez tiene un macromonomero hidrófilo injertado en la misma para formar el copolímero injertado. Entonces se hace reaccionar el copolímero injertado con una segunda resina alquídica que tiene un índice de acidez inferior para formar una resina alquídica del copolímero.

Ejemplo-17-A: preparación de un polímero de resina hidroxialquídica

15 Se cargó un matraz de reacción de cuatro bocas equipado con un condensador; agitador; manto de calentamiento; embudo de adición; termopar unido a una caja de control (serie de control 32A de Love); y trampa de Dean-Stark preparada con metil propil cetona, con 63,9 partes (en peso) de ácido graso de linaza, 19,1 partes de pentaeritritol, 16,7 partes de ácido isoftálico, 0,3 partes anhídrido maleico, y se calentó bajo un flujo de nitrógeno de 0,5 SCFH (pies cúbicos por hora estándar) ($0,014 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) de flujo de nitrógeno hasta 165°C. A 165°C, el agua empezó a destilarse mediante azeotropo. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 230°C y se mantuvo a tal temperatura hasta que se logró un índice de acidez de 20. Se aumentó el flujo de nitrógeno hasta 2 SCFH ($0,057 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) para eliminar MPK. Se enfrió la resina alquídica hasta 150°C y se filtró.

25 La resina resultante tenía el 100% de material no volátil (MNV); densidad de 8,51 lb/galón, viscosidad de Gardener-Holdt de G-H al 80% de MNV en metil propil cetona, un índice de acidez de 19,0; un índice de hidroxilo de 30; un peso molecular promedio en número (Mn) de 1800; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5700 y una polidispersidad de 3,1.

Ejemplo 17-B: preparación de una resina alquídica ácida

30 Se cargó una configuración de reacción similar a la descrita en el ejemplo 17-A con 29,5 partes (en peso) de ácido graso de linaza, 12,2 partes de pentaeritritol, 10,9 partes de ácido isoftálico, 0,2 partes anhídrido maleico, y se calentó bajo un flujo de nitrógeno de 0,5 SCFH (pies cúbicos por hora estándar) ($0,014 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) hasta 165°C. A 165°C, el agua empezó a destilarse mediante azeotropo. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 230°C y se mantuvo a tal temperatura para lograr claridad alrededor de un índice de acidez de 25. Se enfrió la temperatura de reacción hasta 140°C, y se añadieron 47,2 partes de ácido graso de linaza. Se continuó el calentamiento entre 140°C y 190°C para lograr el índice de acidez deseado de 70-100. Se aumentó el flujo de nitrógeno hasta 2 SCFH ($0,057 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) para eliminar MPK. Se filtró la resina alquídica a esta temperatura.

40 La resina resultante tenía el 98,2% de material no volátil (MNV); densidad de 8,14 lb/galón, viscosidad de Gardener-Holdt de Q, un índice de acidez de 96; un índice de hidroxilo de -10; un peso molecular promedio en número (Mn) de 800; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 3200 y una polidispersidad de 4,0.

Ejemplo 17-C: preparación de copolímero de injerto de compuesto acrílico-resina alquídica ácida y resina alquídica de copolímero final

45 A un matraz de reacción de cuatro bocas equipado como en el ejemplo 17-A, se le añadieron 19,4 partes de resina alquídica ácida preparada en el ejemplo 1-B y se calentaron hasta 140°C. Se añadió una mezcla de 0,5 partes de macromonomero de bloque de tipo HL preparado tal como se describió anteriormente (ejemplo 1-B anterior), 1,2 partes de metacrilato de metilo, 1,7 partes de estireno, 2,8 partes de MPEG-350 (metacrilato de metoxipoli-etilenglicol que tenía Mn de 350), 7,3 partes de ácido metacrílico, 10,2 partes de metacrilato de isobutilo, 1,4 partes de peroxibenzoato de terc-butilo y 3,3 partes de xileno a lo largo de un periodo de 6 horas. Se continuó la polimerización durante 1 h más. Se añadió una mezcla de 0,2 partes de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y 0,4 partes de xileno y se mantuvo durante 1 h más. En esta fase, el copolímero de injerto resultante tenía el 92% de MNV, un índice de acidez de 151; Mn de 2500; un Mw de 15.000; y una polidispersidad de 6,0. A esta mezcla, se le añadieron 51,6 partes de resina hidroxialquídica del ejemplo 1-A y se aumentó la temperatura hasta 190°C. Se mantuvo la reacción a esta temperatura hasta que se logró un índice de acidez de 48. Se aumentó el flujo de nitrógeno hasta 2 SCFH ($0,057 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) para eliminar MPK. Se enfrió la resina alquídica hasta 80°C y se usó para la dispersión tal como se describió en el ejemplo 1-D. La resina final resultante tenía el 99,2% de material no volátil (MNV); viscosidad de Gardener-Holdt de Q-R al 50% de xileno, un índice de acidez de 48; un índice de hidroxilo de 20; un peso molecular promedio en número (Mn) de 3300; un peso molecular promedio en peso (Mw) de 27000 y una polidispersidad de 8,1.

Ejemplo 17-D: preparación de dispersión de compuesto acrílico-resina alquídica a base de agua

65 Se cargó un matraz de reacción de cuatro bocas equipado con un condensador; agitador; manto de calentamiento; embudo de adición; y un termopar unido a una caja de control; con 40 partes del copolímero de compuesto acrílico-

- resina alquídica de injerto final del ejemplo 1-C. Se aplicó calentamiento para mantener la temperatura a alrededor de 70° - 80°C. Se añadió amoniaco acuoso (al 14,5% en peso en agua) de 5 partes seguido por el mezclado íntimo. Entonces se añadió gradualmente agua desionizada (55 partes) a lo largo de 20-30 minutos con agitación y mezclado riguroso mientras que se mantenía la temperatura entre 50 - 75°C. Se mantuvo el mezclado adicional durante 10 minutos más. La dispersión acuosa lechosa blanca resultante tenía el 40,3% de MNV; una viscosidad de 0,8 Pascales-segundo; un tamaño de partícula de 102 nm; un pH de 7,6 y una densidad de 8,53 lb/galón. La emulsión era estable en cuanto a viscosidad, pH y tamaño de partícula en condiciones de temperatura ambiente y elevada (120°C (48,9°C)) durante cinco semanas.
- 5
- 10 Los pesos moleculares proporcionados en la presente solicitud se calculan mediante cromatografía de permeación en gel y se proporcionan en unidades de masa atómica.
- Se determinó el tamaño de partícula de la dispersión usando un instrumento Brookhaven modelo BI-90 plus y se basó en los principios de dispersión de luz dinámica. En la presente solicitud se notifica el tamaño de partícula como el tamaño de partícula promedio a menos que se indique lo contrario.
- 15
- Debe observarse que la expresión "que comprende" tal como se usa en las reivindicaciones o descripción de esta solicitud no excluye otros elementos o etapas; y los términos "un" y "una" no excluyen una pluralidad.
- 20 También pueden emplearse equivalentes y modificaciones no descritos anteriormente sin apartarse del alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica para preparar dispersiones poliméricas acuosas, comprendiendo dicha composición polimérica macromonomero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) y monómero puente (III), en la que el macromonomero hidrófilo (I) y el polímero hidrófobo (II) se injertan entre sí en presencia del monómero puente (III); el macromonomero hidrófilo (I) tiene una estructura según la fórmula (1): $R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales; y el polímero hidrófobo (II) es una resina alquídica, un poliéster, una melamina, un poliuretano, un poliepóxido, un poliisocianato o un polisiloxano, que comprende un enlace etilénicamente insaturado, o híbridos o mezclas de los mismos, y tiene un peso molecular promedio en número que oscila entre 500 y 250000.
2. Composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el macromonomero hidrófilo (I) tiene una estructura según la fórmula (2): $R'-C(Z)(Y)-CH_2-C(X)=CH_2$, en la que R' es un grupo polimérico; al menos uno de Y o X es un grupo estabilizante de radicales, preferiblemente un grupo fenilo, éster, amida, ácido o ciano; y Z es H, alquilo de C₁ a C₄ o un grupo ciano.
3. Composición polimérica según la reivindicación 1 ó 2, en la que X es fenilo, y el macromonomero hidrófilo (I) se obtiene mediante reacción de polimerización por adición-fragmentación (AFP) usando un dímero de alfa-metilestireno (AMSD).
4. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende del 1 al 30% en peso de macromonomero hidrófilo (I), del 40 al 98% en peso de polímero hidrófobo (II) y del 2 al 60% en peso de monómero puente (III), en la que el total de (I), (II) y (III) es del 100%.
5. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que el polímero hidrófobo (II) comprende un grupo etilénicamente insaturado y el monómero puente (III) comprende monómeros etilénicamente insaturados y en el que el macromonomero hidrófilo (I), polímero hidrófobo (II) y monómero puente (III) se hacen reaccionar conjuntamente en presencia de un iniciador de radicales.
6. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero hidrófobo (II) comprende grupos funcionales reticulables.
7. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el macromonomero hidrófilo (I) tiene un peso molecular promedio en número que oscila entre 100 y 20000.
8. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el macromonomero hidrófilo (I) es un macromonomero anfífilo, preferiblemente un macromonomero de bloque, que comprende un bloque hidrófilo y un bloque lipófilo, preferiblemente en la que el bloque lipófilo está entre el bloque hidrófilo y el grupo insaturado.
9. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene un índice de acidez inferior a 40, preferiblemente inferior a 30 (mg de KOH/g de la composición polimérica).
10. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica que comprende las etapas, sin orden particular, de; añadir juntos y hacer reaccionar
 - 1) macromonomero hidrófilo (I) que tiene una estructura según la fórmula (1): $R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales;
 - 2) polímero hidrófobo (II);
 - 3) monómero puente (III); y
 - 4) iniciador de radicales libres.
11. Dispersión polimérica acuosa que comprende la composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 dispersada en agua y que comprende además opcionalmente un agente neutralizante, disolvente, agente de reticulación y/o aditivos.
12. Dispersión polimérica acuosa según la reivindicación 11, en la que el polímero hidrófobo (II) es un polímero hidrolizable, en particular un poliéster o una resina alquídica.
13. Uso de una composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o una dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12 para la producción de una composición de recubrimiento, una tinta de impresión, un adhesivo, un sellante o un material de calafateo.

14. Composición de recubrimiento acuosa que comprende la dispersión polimérica acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12.
- 5 15. Procedimiento para la preparación de una composición polimérica que comprende las etapas de;
- 1) hacer reaccionar una mezcla de
- 10 a) macromonómero (I) que tiene una estructura según la fórmula (1): $R-C(X)=CH_2$, en la que R es un grupo polimérico y X es un grupo estabilizante de radicales,
- b) un polímero precursor, preferiblemente un polímero precursor no hidrófobo, y
- 15 c) monómeros puente (III);
- y posteriormente
- 2) modificar el polímero precursor para formar un polímero hidrófobo (II).
- 20 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el polímero precursor es un polímero, preferiblemente una resina alquídica, que comprende grupos ácido carboxílico; y la etapa 2 comprende hacer reaccionar el producto de la etapa 1 con otro polímero, preferiblemente una resina alquídica, que comprende grupos hidroxilo.

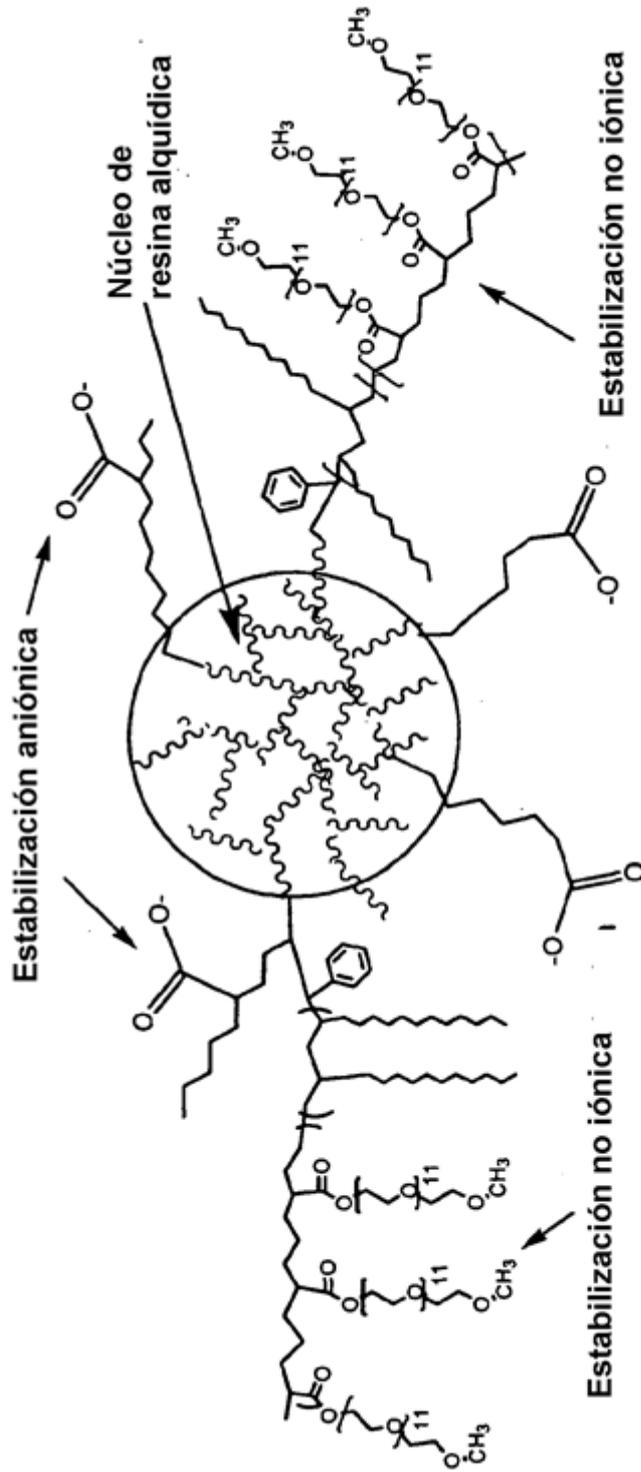


Figura 1