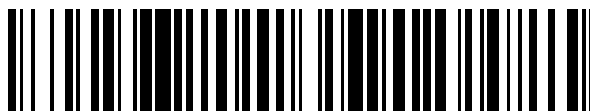


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 671**

51 Int. Cl.:

C08L 33/12 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011** **E 11801740 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014** **EP 2655509**

54 Título: **Composición acuosa bio-renovable de polímero vinílico**

30 Prioridad:

20.12.2010 EP 10195932

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

24.02.2015

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y

NABUURS, TIJS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 529 671 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

Composición acuosa bio-renovable de polímero vinílico

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa de polímero vinílico de recubrimiento en la cual al menos 10% en peso (preferiblemente al menos 20% en peso de la composición de monómero(s) utilizada para producir el polímero vinílico se deriva de al menos un monómero olefínicamente insaturado bio-renovable; procesos para la producción de una composición acuosa de polímero vinílico de este tipo y a su uso en aplicaciones de recubrimiento.

10 Existe una demanda continuamente creciente de reemplazar o suplementar las composiciones de recubrimiento de polímero basadas en disolventes con equivalentes de base acuosa debido a los problemas de toxicidad ambiental e inflamabilidad planteados por el uso de disolventes orgánicos volátiles. Sin embargo, incluso en el caso en que se han ideado composiciones de polímeros de base acuosa, su producción ha implicado usualmente el uso intermedio de disolventes orgánicos, requiriendo eliminación subsiguiente, o la incorporación de cierta cantidad de un disolvente en la composición final que actúa para asegurar la formación de film apropiada durante el recubrimiento (conocido como disolvente coalescente). Por tanto, existe también ahora una presión creciente a fin de reducir significativamente o eliminar los contenidos orgánicos volátiles (VOC) en las síntesis de composiciones de polímero de base acuosa.

15 Adicionalmente, aun cuando puede conseguirse una composición acuosa de recubrimiento de polímero exenta de disolvente, se ha encontrado que es difícil alcanzar una con un balance de propiedades satisfactorias requeridas convencionalmente en la mayoría de las composiciones de recubrimiento, particularmente dureza aceptablemente alta y temperatura mínima baja de formación de film (MFFT) del recubrimiento resultante. El recubrimiento debería tener también una resistencia satisfactoria al agua y los disolventes.

20 Existe además una demanda creciente de utilización de monómeros bio-renovables a fin de mejorar la sostenibilidad de los polímeros utilizados por ejemplo en las 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.

25 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 con funcionalidad ácida con Tg de 10 a 125°C y que tiene grupos funcionales reticulables y un polímero B que tiene Tg al menos 25°C inferior a la del polímero A en combinación con un agente reticulable que tiene un balance ventajoso de MFFT y dureza Koenig.

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

35 WO 2010-125276 (Arkema) describe la producción de (co)polímeros de ésteres acrílicos a partir de un ácido acrílico esterificado por polimerización del éster en fase líquida para formar un líquido polímero viscoso en la misma que se separa utilizando un método de film delgado. Se afirma que este proceso es especialmente adecuado para producción de copolímeros que contienen carbono a partir de fuentes renovables.

40 FR 2.943.351 da a conocer composiciones de polímeros acrílicos que comprenden copolímeros acrílicos basados en la copolimerización de ésteres de ácido acrílico y metacrílico, en donde dichos copolímeros contienen carbono originario de biomasa, a saber glicerol, y da a conocer que los compuestos orgánicos procedentes de material naturalmente existente pueden caracterizarse por sus contenidos en ¹⁴C tal como se determina por métodos estándar y se expresa en términos de número de desintegraciones por minuto.

45 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 ¹⁴C en la muestra por medio de un aritmómetro de líquidos inflamables.

50 Ninguna de las exposiciones arriba expuestas propugna una composición de recubrimiento de polímeros vinílicos que tenga la combinación seleccionada de características y entidades que se definen en la invención que sigue y una combinación ventajosa de propiedades como las expuestas anteriormente, utilizando monómeros bio-renovables para producir el polímero vinílico.

Se ha inventado ahora una composición acuosa de polímero vinílico de recubrimiento con una combinación ventajoso de MFFT y dureza y que se prepara adicionalmente al menos en parte a partir de monómeros bio-renovables.

5 Conforme a la presente invención, se proporciona una composición acuosa de polímero vinílico de recubrimiento que comprende al menos:

a) un polímero vinílico A, que comprende:

- 10
- i) 1 a 45% en peso de monómero olefínicamente insaturados con funcionalidad ácida;
 - ii) 0 a 20% en peso de monómeros olefínicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y
 - iii) 99 a 50% en peso de monómeros sin funcionalidad ácida no reticulables seleccionados del grupo constituido por monómeros olefínicamente insaturados y monómeros arilalquileno;

calculándose los porcentajes en peso de cada uno de (a)(i), (a)(ii) y (a)(iii) basados en el total de (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) = 100%; y donde

dicho polímero A tiene un peso molecular medio ponderal comprendido dentro del intervalo de 1000 a 150.000 g/mol y un índice de acidez > 5 mgKOH/g; y

15 b) un polímero vinílico B, que comprende:

- i) 0 a 5% en peso de monómeros olefínicamente insaturados con funcionalidad ácida;
- ii) 0 a 25% en peso de monómeros olefínicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y
- iii) 100 a 70% en peso de monómeros no reticulables y sin funcionalidad ácida seleccionados del grupo constituido por monómeros olefínicamente insaturados y monómeros arilalquileno;

20 donde los porcentajes en peso de cada uno de (b)(i), (b)(ii) y (b)(iii) se calculan basándose en el total de (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii) = 100%; y donde

dicho polímero B tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 80.000 g/mol y un índice de acidez < 35 mgKOH/g, preferiblemente < 10 mgKOH/g;

en donde

25 I) el porcentaje en peso de monómeros olefínicamente insaturados y arilalquileno utilizado para formar el polímero A y el polímero B cuando se calcula basado en la cantidad total de (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) + (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii) = 100% se encuentran en la ratio respectiva de 5:75 a 95:25, preferiblemente de 5:70 a 95:30.

30 II) al menos 10%, preferiblemente al menos 20% en peso de la cantidad total de monómero (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) + (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii), utilizados para formar el polímero A y el polímero B se deriva de al menos un monómero olefínicamente 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;

35 III) el índice de acidez del polímero A es mayor que el índice de acidez del polímero B al menos en 10 mgKOH;

IV) el polímero A y el polímero B tienen una diferencia de temperatura de transición vítrea de al menos 20°C;

V) el polímero B se prepara en presencia del polímero A;

40 VI) dicha composición de recubrimiento tiene, una vez seca, una dureza Koenig de al menos 20 segundos; y

VII) dicha composición de recubrimiento tiene una temperatura mínima de formación de film de < 55°C.

Preferiblemente, el polímero A actúa como un (co)-surfactante para la preparación de polímero B.

Preferiblemente, el % en peso de monómeros olefinicamente insaturados utilizados para formar el polímero A son 10 a 65% en peso, más preferiblemente 15 a 60% en peso y especialmente 20 a 55% en peso de los monómeros utilizados para formar el polímero A y el polímero B.

5 En una realización de la invención, los monómeros utilizados para preparar el polímero vinílico A están constituidos por uno o más monómeros seleccionados de a(i), opcionalmente a(ii) y/o a (iii)(es decir, el polímero A no contiene ningún otro monómero).

En otra realización de la invención, los monómeros utilizados para preparar el polímero vinílico B están constituidos por uno o más monómeros seleccionados opcionalmente de b(i), opcionalmente b(ii) y/o b(iii) es decir, el polímero B no contiene ningún otro monómero).

10 En una realización adicional de la invención, los monómeros utilizados para preparar el polímero vinílico A están constituidos por uno o más monómeros seleccionados de a(i), opcionalmente a(ii) y/o a(iii) y el o los monómeros utilizados para preparar el polímero vinílico B están constituidos por monómeros seleccionados opcionalmente de b(i), opcionalmente b(ii) y/o b(iii)(es decir, los polímeros A y B no contienen ningún otro monómero).

15 Preferiblemente, el % en peso de monómeros olefinicamente insaturados utilizados para formar el polímero B son 90 a 35% en peso, más preferiblemente 85 a 40% en peso y especialmente 80 a 45% en peso, de los monómeros utilizados para formar el polímero A y el polímero B.

20 Preferiblemente, al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso, y especialmente 70% en peso de la composición de monómeros utilizada para formar el polímero A y el polímero B se derivan 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. Así, se prefiere medir también el contenido de carbono-14 para determinar la bio-renovabilidad.

25 El contenido de carbono-14 (C-14 o ¹⁴C) 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.

30 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 CO₂ atmosférico (v.g. como se mide por ASTM D6866). Comparable, como se utiliza en esta memoria, significa que el valor está dentro de +/- 6% del valor de la muestra de referencia (descrito en esta memoria o en el método de ensayo estándar utilizado), más preferiblemente dentro de +/- 5%, y muy preferiblemente dentro de +/- 4%.

35 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.

40 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.

45 Ejemplos de monómeros bio-renovables incluyen, pero sin carácter limitante, acrílicos basados en biomasa obtenidos por ejemplo por utilización de alcoholes bio-derivados tales como bio-butanol e incluyen ácido (met)acrílico y (met)acrilato de alquilo, donde alquilo se selecciona preferiblemente de metilo, etilo, butilo o 2-etilhexilo.

50 El ácido acrílico puede producirse a partir de glicerol, como se describe por Arkema, o partir de ácido láctico como se describe por US 7.687.661. El ácido metacrílico puede prepararse a partir de etileno, metanol y monóxido de carbono (todos ellos potencialmente bio-renovables), como ha sido descrito por Lucite International Ltd.

Monómeros bio-renovables olefinicamente insaturados que pueden aportar adicionalmente una contribución a las propiedades de recubrimiento mejoradas incluyen 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, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido crotonico y alquilésteres del mismo, ácido citracónico y alquilésteres del mismo, ácido metileno-malónico y sus mono- y dialquilésteres, anhídrido citracónico, ácido mesacónico y alquilésteres del mismo.

5 Otra serie útil de monómeros bio-renovables útiles incluyen N-R², α-metileno-butirolactama (R² puede ser un alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido); N-R², α-metileno-γ-R¹-butirolactama; N-alquil-itaconimidias; itacon-monoamidias; itacon-diamidias; dialquil-itaconamidias, mono-alquil-itaconamidias; (met)acrilato de furfurilo; (met)acrilatos con funcionalidad de ácido graso tales como DAPRO FX-522 de Elementis and Visiomer® MUMA de Evonik.

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

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

15 Monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida (utilizados en el polímero A preferiblemente en concentración suficiente para hacer tensioactivo el polímero resultante) pueden ser un monómero que lleva un grupo formador de ácido que produce, o puede convertirse subsiguientemente en, un grupo con funcionalidad ácida (tal como un anhídrido, v.g. anhídrido metacrílico o anhídrido maleico) o un ácido.

20 Típicamente, los co-monómeros portadores de ácido son monómeros (met)acrílicos carboxi-funcionales u otros monómeros etilénicamente insaturados portadores de carboxilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido itacónico, ácido metileno-malónico, ácido itacónico, ácido crotonico y ácido fumárico.

Podrían utilizarse también monómeros portadores de ácido sulfónico, v.g. 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 NH₄⁺ o de metal alcalino del ácido etilmetacrilato-2-sulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, o los ácidos libres correspondientes.

25 Típicamente, el polímero A comprende 1 a 45% en peso de monómeros con funcionalidad ácida, preferiblemente 3 a 30% en peso y más preferiblemente 3 a 20% en peso.

El polímero A puede comprender (met)acrilatos de polietilen-glicol o sus éteres metílicos análogos que pueden hacer tensioactivo el polímero A. Cuando se copolimerizan estos monómeros, puede aplicarse una concentración de ácido más baja, por ejemplo el polímero A puede comprender entonces 1 a 10% en peso de monómeros con funcionalidad ácida.

Típicamente, el polímero 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.

35 El polímero B puede comprender también (met)acrilatos de polietilen-glicol o sus éteres metílicos análogos que pueden contribuir a reducir la MFFT de la composición resultante.

Otros monómeros no reticulables 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 estirénicos 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; fluoruro de vinilo y (met)acrilamida.

En caso de estar presentes, los monómeros arilalquilenos funcionales preferidos no ácidos y no reticulables pueden comprender estireno (opcionalmente sustituido con hidrocarburo) y convenientemente el hidrocarburo opcional puede ser hidrocarburo C₁₋₁₀, más convenientemente alquilo C₁₋₄. Monómeros arilalquilenos adecuados se seleccionan de: estireno, α-metilestireno, vinil-tolueno, t-butil-estireno, di-metil-estireno y/o mezclas de los mismos, especialmente estireno. A no ser que el contexto dicte otra cosa, la referencia a estirénicos en esta memoria incluye cualquier resto arilalquilenos adecuado.

Típicamente, el polímero A comprende 98,5 a 50% en peso de monómeros no reticulables funcionales no ácidos, preferiblemente 96 a 65% en peso, y más preferiblemente 96 a 75% en peso.

5 Monómeros funcionales que imparten susceptibilidad de reticulación (abreviadamente monómeros reticulables) incluye epoxi- (usualmente glicidil) e hidroxialquil- (usualmente C1-C12, v.g. metacrilatos y acrilatos de hidroxietilo), así como monómeros con funcionalidad ceto o aldehído tales como acroleína, metacroleína y vinil-metil-cetona, los
 10 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 reticulabilidad subsiguiente en el sistema polímero resultante como se ha expuesto. (En principio, el monómero funcional utilizado para impartir reticulabilidad podría ser un monómero portador de ácido, pero esto no es usual y por tanto para el propósito de esta invención los monómeros con funcionalidad ácida no se consideran como monómeros reticulables, aunque pueden actuar como tales.

15 En una realización preferida de la invención, la dispersión de polímero de la invención contiene dialquil-metilideno-malonatos 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, $\text{pH} < 5$, 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 malonato de dialquil-metilideno se copolimerice en el polímero vinílico A o el polímero vinílico B.

20 En otra realización preferida adicional de la invención, la fase del reactor está tamponada a $\text{pH} > 7$, más preferiblemente a $\text{pH} > 7,5$, muy preferiblemente a $\text{pH} > 8$, mientras que la alimentación de monómero se mantiene ácida, en tanto que el resto de las condiciones se aplican como se ha descrito anteriormente.

Preferiblemente, el polímero A comprende 0,5 a 20% en peso, más preferiblemente 1 a 15% en peso, y especialmente 1 a 10% en peso de monómeros reticulables.

25 El polímero A tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal comprendido dentro del intervalo de 1500 a 100.000 g/mol, más preferiblemente 2000 a 50.000 g/mol y particularmente 3000 a 40.000 g/mol.

El peso molecular medio ponderal del polímero B es preferiblemente mayor que 100.000 g/mol, y muy preferiblemente mayor que 150.000 g/mol. Usualmente, el límite superior no excede de 5.000.000 g/mol.

30 Preferiblemente, el peso molecular del polímero A es menor que el peso molecular del polímero B, y muy preferiblemente existe una diferencia de peso molecular de al menos 30.000 g/mol y especialmente al menos 50.000 g/mol.

Preferiblemente, la diferencia de T_g entre el polímero A y el polímero B es al menos 40°C y más preferiblemente al menos 60°C.

35 En una realización de la invención, la T_g del polímero A es mayor que la del polímero B y debería estar comprendida entonces comprendido en el intervalo de 50 a 125°C, y particularmente 70 a 125°C. La T_g del polímero B debería ser entonces al menos 20°C inferior, más preferiblemente al menos 40°C inferior a la T_g del polímero A. Preferiblemente, la T_g del polímero B estará comprendida entonces dentro de un intervalo de -50 a 40°C y más preferiblemente de -30 a 30°C, y especialmente de -20 a 30°C.

40 En otra realización de la invención, la T_g del polímero A es menor que la del polímero B y debería ser entonces menor que 50°C y más preferiblemente estar comprendida en el intervalo que va desde -15 a 49°C. Preferiblemente, la T_g del polímero B debería estar comprendida entonces comprendido en el intervalo de 50 a 125°C, y particularmente 70 a 125°C.

El polímero A puede formarse utilizando diversos procesos. Éstos incluyen polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en masa y polimerización en solución. Tales procesos son muy conocidos y no precisan ser descritos con mayor detalle.

45 En una realización, se utiliza polimerización en emulsión para formar el polímero A. Baste con decir que un proceso en emulsión de este tipo implica dispersar los monómeros en un medio acuoso y conducir la polimerización utilizando un iniciador de radicales libres (normalmente soluble en agua) y calentamiento apropiado (v.g. 30 a 120°C) y agitación.

50 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 para producción del polímero A.

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.

5 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 en la preparación del polímero hidrófilo A.

10 La técnica de polimerización empleada tiene que ser, por supuesto, tal que se forme un polímero de baja molecularidad (como se ha definido), 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 convencional. Alternativamente, puede utilizarse un proceso de polimerización por radicales controlados, por ejemplo haciendo uso de un nitróxido apropiado o un compuesto tiocarbonilto tal como ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, y xantatos, a fin de mediar la polimerización por ejemplo una polimerización mediada por nitróxido (NMP), proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT), o polimerización radical de transferencia de átomos (ATRP).

20 En otra realización, el polímero A se produce por un proceso de polimerización en masa. La polimerización en masa de monómeros etilénicamente insaturados se describe en detalle en EP 0.156.170, WO 82/02387, y US 4.414.370.

25 En general, en un proceso de polimerización en masa, se carga continuamente una mezcla de dos o más monómeros a una zona de reactor que contiene polímero vinílico fundido y que tiene la misma ratio de monómeros vinílicos que la mezcla de monómeros. La mezcla fundida se mantiene a una temperatura preajustada a fin de proporcionar un polímero vinílico del peso molecular deseado. El producto se extrae por bombeo de la zona de reacción a las mismas tasas a las que se cargan los monómeros en la zona de reacción a fin de proporcionar un nivel fijo de monómero vinílico y polímero vinílico en el sistema. La tasa de flujo particular seleccionada dependerá de la temperatura de reacción, los monómeros vinílicos, el peso molecular deseado y la polidispersidad deseada.

30 La temperatura mínima de reacción puede variar, dependiendo de los monómeros particulares cargados al reactor. Con objeto de obtener un polímero A para uso en la invención con el peso molecular deseado, la temperatura de reacción se mantiene preferiblemente desde aproximadamente 135°C a aproximadamente 310°C, con más preferencia desde aproximadamente 150°C a 275°C. Puede utilizarse un iniciador de producción de radicales libres convencional y se puede añadir opcionalmente un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular.

35 Alternativamente, el polímero A se puede preparar por medio de un proceso de polimerización en suspensión o micro-suspensión. En este proceso, se introducen en el reactor de polimerización monómero y agua y se añade un iniciador de polimerización, junto con otros aditivos químicos, a fin de iniciar la reacción de polimerización. Los contenidos de la vasija de reacción se mezclan continuamente a fin de mantener la suspensión y asegurar un tamaño de partícula uniforme del polímero resultante.

40 El polímero A puede producirse también por un proceso de polimerización en solución-dispersión o polimerización en dispersión asistida con disolvente (SAD) donde el proceso de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico. Disolventes orgánicos típicos que pueden utilizarse incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, y los xilenos, éteres tales como dietil-éter, tetrahidrofurano, etilenglicol alcóxilado; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y alcoholes con al menos seis carbonos, tales como octanol, y sus ésteres con ácidos carboxílicos tales como los ácidos acético, propiónico y butírico, cetonas tales como acetona o metil-etil-cetona, y aminas terciarias líquidas tales como piridina. Pueden utilizarse también mezclas de disolventes. Disolventes típicos incluirían ciertamente alquil-glicoles, tales como butil-glicol o dipropilenglicol dimetil-éter (Dowanol DMM) o dipropilenglicol-metil-éter (Dowanol DPM). Un ejemplo de un disolvente aromático que se utiliza regularmente es Solvesso 100. Con preferencia, se utilizan disolventes bio-renovables (por ejemplo como los disponibles de Liberty Chemicals).

50 Preferiblemente, las composiciones de la invención tienen niveles de VOC menores que 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 como disolventes coalescentes.

55 A menudo la temperatura de reacción es aproximadamente 140°C a 160°C, y puede llevarse a cabo también a una presión elevada a fin de que puedan utilizarse disolventes de punto de ebullición inferior. Una ventaja de los disolventes de punto de ebullición inferior es que los mismos pueden eliminarse más fácilmente para producir una composición acuosa pobre en VOC.

Una vez que se ha preparado el polímero A, se prepara a continuación el polímero B en presencia de polímero A y se prepara una composición acuosa por solubilización, entre otras cosas, del polímero A antes, durante o después de la preparación del polímero B. El polímero A puede servir como (co)-emulsificante para el polímero B sin el cual el polímero B no puede dispersarse suficientemente en la composición acuosa de la invención. Por (co)-emulsificante se entiende que, aunque el polímero A actúa como emulsificante, pueden añadirse también emulsificantes adicionales.

Así pues, el polímero A contiene una concentración suficiente con funcionalidad ácida o una concentración lo bastante alta de (met)acrilatos de polietilén-glicol para hacer el polímero parcial o de modo más preferible totalmente soluble en medios acuosos, si es necesario por neutralización de grupos ácidos del polímero, como se lograría, por ejemplo por ajuste del pH del medio acuoso. (Si el polímero A con funcionalidad ácida es sólo parcialmente soluble en el medio acuoso de la emulsión, el mismo se encontrará entonces parcialmente dispersado y parcialmente disuelto). Usualmente, el medio en el que se encuentra el polímero A será ácido por sí mismo ($\text{pH} < 7$) y los grupos ácidos serán grupos carboxilo de tal modo que la disolución y la actividad superficial pueden verse afectadas por aumento del pH del medio (usualmente el medio de polimerización acuoso en el cual se ha preparado el polímero A) de tal modo que neutralice los grupos ácidos por adición de una base, tal como una base orgánica o inorgánica, ejemplos de las cuales incluyen aminas orgánicas, tales como trietilaminas (v.g. trietilamina, tributilamina), morfolina y alcanolaminas, y bases inorgánicas tales como amoníaco, NaOH, KOH, y LiOH. Por supuesto, el medio acuoso que contiene el polímero A con funcionalidad ácida puede ser ya alcalino (o suficientemente alcalino) de tal modo que los grupos ácidos (tal como grupos carboxilo) llegan a neutralizarse sin el requerimiento 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 ($\text{pK} 1$ a 2) de tal modo que la neutralización puede no ser necesaria para lograr la disolución. Todavía más, es posible que los monómeros ácidos se polimericen en forma de sal en lugar de como el ácido libre.

La solubilización del polímero A se efectúa preferiblemente antes de realizar la polimerización del paso b). La solubilización subsiguiente a la polimerización para formar el polímero B podría provocar un balance peor MFFT/dureza Koenig peor en comparación con la solubilización antes de la producción del polímero B.

El polímero A está presente durante el proceso de polimerización para producir el polímero B. El polímero B puede producirse utilizando varios procesos. Éstos incluyen polimerización en emulsión, polimerización en masa y polimerización en solución.

Una característica preferida importante de la invención es que a menudo es posible eliminar o reducir en gran parte el requerimiento para la adición de un surfactante a fin de actuar como emulsionante para producir el polímero B debido a que el polímero A por sí mismo puede satisfacer dicha función (es decir, actuar como agente emulsionante). Así pues, la composición acuosa de la invención contiene preferiblemente un nivel muy bajo de dicho emulsionante añadido (sin contar el polímero A propiamente dicho), teniendo usualmente menos de 0,5% (con preferencia menos de 0,25%, y a menudo cero) basado en el peso total de los monómeros cargados que se utilicen, y siendo el único surfactante presente preferiblemente el que queda de la polimerización del polímero A (sin contar el polímero A propiamente dicho). En efecto, el nivel global de surfactante (sin contar el polímero A propiamente dicho) es preferiblemente $< 1\%$, más preferiblemente $< 0,5\%$, particularmente $< 0,35\%$, basado en el peso total de los monómeros cargados para el polímero B.

La polimerización para producir el polímero B puede llevarse a cabo utilizando un agente de transferencia de -cadena, pero (al contrario que la preparación del polímero A) usualmente se efectúa sin el uso de un material de este tipo a fin de asegurar un peso molecular mayor.

El polímero B puede considerarse como un polímero hidrófobo, siendo bien comprendido este tipo de polímero por los expertos en la técnica. Hablando en términos generales, puede considerarse el mismo en esta memoria como un polímero insoluble en agua cuya insolubilidad en agua se mantiene a todo lo largo del intervalo de pH. La naturaleza hidrófoba del polímero se logra en virtud de que el polímero contiene una concentración suficiente de al menos un monómero hidrófobo (es decir, en forma polimerizada) para hacer el polímero hidrófobo e insoluble en agua a todo lo largo del campo de pH.

Se apreciará que el polímero A y opcionalmente el polímero B poseen grupos funcionales para impartir reticulabilidad latente a la composición (es decir tal que tenga lugar reticulación v.g. después de la formación de un recubrimiento a partir de ella) cuando se combina con el agente reticulable. Por ejemplo, uno o ambos polímeros podrían llevar grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y la composición se formularía subsiguientemente con un agente reticulable 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 formulado subsiguientemente en el paso c) podría ser una poliamina o polihidrazida tal como dihidrazida de ácido adipico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isoforona-diamina y 4,7-dioxadecano-1,10-diamina. Se

observará que tales agentes de reticulación producirán reticulación con los grupos reticuladores funcionales del polímero A y también el polímero B si está presente en virtud de la formación de enlaces covalentes.

5 Si están presentes monómeros reticulables, entonces preferiblemente la cantidad de agente reticulable que se emplea es tal que la ratio del número de grupos reticuladores presentes en el polímero A y (si se emplea) en el polímero B al número de grupos reactivos (para propósitos de reticulación) en el agente reticulable está dentro del intervalo de 10/1 a 1/3, preferiblemente 2/1 a 1/1,5.

10 El reticulador se combina usualmente con la composición acuosa por adición del mismo a ella después de la preparación del polímero B (y a veces inmediatamente antes del uso de la composición), aunque en principio puede combinarse también por realización de la polimerización del polímero B en presencia del agente reticulable. Una combinación de ambos recursos de incorporación puede utilizarse también en principio.

15 Los monómeros promotores de adhesión incluyen grupos amino, urea, o 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 a 6% en peso de al menos un monómero olefinicamente insaturado con una funcionalidad promotora de adhesión en estado húmedo, preferiblemente 0,3 a 4% en peso.

Conforme a una realización de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento de polímero acuoso que comprende al menos:

a) un polímero vinílico A, que comprende:

- 20 i) 4 a 25% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;
- ii) 0 a 15% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad de carbonilo; y
- iii) 96 a 60% en peso de monómeros olefinicamente insaturados sin funcionalidad ácida, y no reticulables; obteniéndose dicho polímero A por un proceso de polimerización en emulsión y teniendo un peso molecular medio ponderal dentro del intervalo de 3000 a 65.000 g/mol, una Tg de al menos 50°C y un índice de acidez > 20 mgKOH/g; y

25 b) un polímero vinílico B, producido en presencia del polímero neutralizado A y que comprende:

- i) 0 a 4% en peso, más preferiblemente 0% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;
- ii) 0 a 12% en peso, más preferiblemente 1 a 8% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y
- 30 iii) 100 a 84% en peso de monómeros olefinicamente insaturados sin funcionalidad ácida y no reticulables;

en donde el polímero B tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 80.000 g/mol y una Tg menor que 50°C;

35 en donde entre 10 y 100%, preferiblemente entre 25 y 75% de los grupos ácidos se han hecho reaccionar con una alquilén-imina, preferiblemente etilen-imina o propilen-imina, para promover la adhesión, y

en donde el % en peso de polímero A es 10 a 60, más preferiblemente 20 a 50% en peso basado en el peso conjunto del polímero A y el polímero B.

40 Conforme a una realización de la invención, se proporciona una composición acuosa de recubrimiento de polímero que comprende al menos:

a) un polímero vinílico A, que comprende:

- i) 4 a 25% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;
- ii) 0 a 15% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad carbonilo; y
- 45 iii) 96 a 60% en peso de monómeros olefinicamente insaturados sin funcionalidad ácida, no reticulables; obteniéndose dicho polímero A por un proceso de polimerización en emulsión y teniendo un peso molecular medio ponderal comprendido dentro del intervalo de 3000 a 65.000

g/mol, una Tg de al menos 50°C y un índice de acidez > 20 mgKOH/g; y

b) un polímero vinílico B, producido en presencia del polímero A neutralizado y que comprende:

i) 0 a 4% en peso, más preferiblemente 0% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;

5 ii) 0 a 12% en peso, más preferiblemente 1 a 8% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y

iii) 100 a 84% en peso de monómeros olefinicamente insaturados sin funcionalidad ácida y no reticulables;

10 en donde el polímero B tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 80.000 g/mol y una Tg menor que 50°C; y

donde el % en peso de polímero A es 10 a 60, más preferiblemente 20 a 50% en peso basado en el peso conjunto del polímero A y el polímero B.

15 El % en peso de monómeros olefinicamente insaturados utilizado para formar el polímero A está comprendido en el intervalo de 10 a 60, más preferiblemente 20 a 50% en peso basado en el peso de monómeros olefinicamente insaturados utilizado para formar el polímero A y el polímero B juntos.

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

1) un primer paso de polimerización, para formar el polímero A;

20 2) un segundo paso de polimerización en presencia del polímero resultante A del paso 1) para formar el polímero B;

3) un paso de neutralización antes/después o durante el paso 2) para solubilizar el polímero A;

25 4) la adición opcional de un agente reticulable después del paso de polimerización a) y/o el paso 2), siendo dicho agente reticulable susceptible de reaccionar con cualesquiera grupos funcionales reticulables del polímero A y/o el polímero B por secado subsiguiente de la composición de recubrimiento para efectuar reticulación de enlaces covalentes.

En una realización preferida, el monómero con funcionalidad ácida en el polímero A se selecciona de ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido crotonico, anhídrido itacónico y ácido itacónico; el monómero con funcionalidad reticulable utilizado tanto en el polímero A como en el polímero B es diacetona-acrilamida, y el reticulador es dihidrazida de ácido adípico.

30 Conforme a otra realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de la composición acuosa de recubrimiento de polímero, proceso que comprende los pasos:

1) donde se produce un polímero vinílico A por un proceso de polimerización en emulsión,

2) un paso de neutralización subsiguiente; y

3) donde subsiguientemente se produce un polímero B por polimerización en presencia del polímero A;

35 en donde a la vez el polímero vinílico A y el polímero vinílico B comprenden al menos un monómero olefinicamente insaturado con funcionalidad carbonilo;

en donde el índice de acidez del polímero vinílico A está comprendido entre 30 y 110 mgKOH/g y el índice de acidez del polímero vinílico B es inferior a 10 mgKOH/g, más preferiblemente inferior a 5 mgKOH/g; y en donde el reticulador es una dihidrazida alifática.

40 Conforme a otra realización adicional de la invención, se proporciona un proceso para la producción de la composición acuosa de recubrimiento de polímero, proceso que comprende los pasos:

1) donde se produce un polímero A por un proceso de polimerización en masa y más preferiblemente un proceso de polimerización en masa continuo,

45 2) donde el polímero A se dispersa en agua y se neutraliza (parcialmente), preferiblemente con una amina orgánica o NaOH, KOH o LiOH; y

3) donde se produce subsiguientemente un polímero B por polimerización en un medio acuoso en presencia del polímero A neutralizado;

en donde el índice de acidez del polímero vinílico A está comprendido entre 40 y 300 mgKOH/g de polímero sólido;

5 en donde el polímero A tiene una Tg de al menos 70°C y más preferiblemente al menos 90°C; y

en donde el polímero A tiene un peso molecular medio ponderal comprendido en el intervalo de 2000 a 25.000 g/mol.

Conforme a otra realización adicional de la invención, se proporciona un proceso para la producción de la composición acuosa de recubrimiento de polímero, proceso que comprende los pasos:

10 1) donde se produce un polímero A por polimerización en solución, preferiblemente en un disolvente seleccionado del grupo constituido por acetona, metil-etil-cetona, etanol, isopropanol o mezclas de los mismos;

2) un paso de neutralización subsiguiente que comprende neutralizar al menos parte de los grupos ácidos con una base (preferiblemente una amina orgánica), añadir agua y emulsionar el polímero A;

15 3) donde se produce subsiguientemente un polímero B por polimerización en emulsión en presencia del polímero A;

4) donde el disolvente se elimina por evaporación;

en donde el polímero A tiene una Tg de al menos 50°C,

en donde el polímero B tiene una Tg no mayor que 50°C, y

20 en donde el polímero A y el polímero B tienen una diferencia de temperatura de transición vítrea de al menos 25°C.

Preferiblemente, el tamaño medio de partícula de la composición acuosa de la invención está comprendido entre 70 y 140 nm.

25 El contenido de sólidos de una composición acuosa de la invención está comprendido usualmente dentro del intervalo de aproximadamente 20 a 65% en peso sobre una base de peso total, más usualmente 30 a 55% en peso. El contenido de sólidos puede ajustarse, en caso deseado, por adición de agua o eliminación de agua (v.g. por destilación o ultrafiltración).

30 Las composiciones 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, dispersantes y agentes 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 composición puede mezclarse también con otros polímeros tales como polímeros vinílicos, compuestos alquídicos (saturados o insaturados), poliésteres y/o poliuretanos.

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

40 Las composiciones, una vez aplicadas pueden dejarse secar naturalmente a la temperatura ambiente, o el proceso de secado puede acelerarse por calentamiento. 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 adicional preferida de la invención, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende opacificadores, los cuales pueden incluir dióxido de titanio, carbonato de calcio y Ropaque™ (de Dow).

45 En una composición de recubrimiento preferida, el componente aglomerante como se describe en la realización preferida anterior, que comprende monómeros itaconato, se combina con opacificadores de partícula gruesa. Ejemplos posibles incluyen partículas gruesas de Ropaque™ tales como ULTRA, Ropaque™ ULTRA E, Ropaque™ ULTRA EF, o Ropaque™ DUAL, todos ellos suministrados por DOW.

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

Los términos 'sustituyente opcional' y/u 'opcionalmente sustituido' como se utiliza en esta memoria (a no ser que vayan seguidos por una lista de otros sustituyentes) significan los 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 sulfamilo). 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 en la misma como "organo") denotan cualquier resto univalente o multivalente (unido opcionalmente a uno o más restos de otro tipo) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos distintos. Los 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 del 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 heterocíclicos que comprenden grupos univalentes formados por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del 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 hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre.

La mayoría de los grupos orgánicos 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: oxo, tio, sulfonilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. 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 alcoxycarbonilo).

El término 'grupo hidrocarbonado' como se utiliza en esta memoria es un subgrupo de un grupo orgánico y denota cualquier resto divalente o multivalente (unido opcionalmente a uno o más restos diferentes), que consiste en 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 incorporadas en un enlace doble (por ejemplo alquileno). Los grupos hidrocarbildenos 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 incorporadas en un enlace doble (por ejemplo alquilideno). Los grupos hidrocarbildenos 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 incorporadas en un enlace triple (por ejemplo alquilidino). Los grupos hidrocarbonados pueden comprender también enlaces simples carbono-carbono saturados (v.g. en grupos alquilo); enlaces insaturados dobles y/o triples de carbono a carbono (v.g. en respectivamente grupos alqueno y alquino); grupos aromáticos (v.g. en grupos arilo) y/o combinaciones de aquéllos con el mismo resto y en caso indicado pueden estar sustituidos 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 otra cosa, por términos que abarcan cualquier otro grupo hidrocarbonado tales como los descritos en esta memoria (v.g. que comprenden enlaces dobles, enlaces triples, restos aromáticos (tales como respectivamente alqueno, alquino y/o arilo) y/o combinaciones de los mismos (v.g. aralquilo) así como cualquier especie química hidrocarbonada multivalente que enlaza dos o más restos (tales como radicales hidrocarbilenos divalentes, v.g. alqueno).

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 hidrocarbilenos divalente que enlaza dos restos distintos). No obstante, en caso indicado, en esta memoria tales grupos monovalentes o multivalentes pueden comprender además 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 anillos condensados). El número total

de ciertos átomos se especifica para algunos sustituyentes, por ejemplo C_{1-N}organo, 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, como por ejemplo el término (met)acrilato denota a la vez metacrilato y acrilato.

Ciertos restos, especies, grupos, unidades repetidas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se utilizan en algunas o la totalidad de las partes de la invención como se describen en esta memoria pueden existir como una o más formas diferentes tales como cualquiera de las comprendidas 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/criptatos, 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 ramificados lateralmente), polímeros reticulados y/o unidos en red), polímeros obtenibles a partir de unidades repetidas di- y trivalentes, 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 cuando es 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 pueden prepararse a partir de uno o más precursores de polímero adecuados que pueden ser orgánicos y/o inorgánicos y comprender cualesquiera (co)monómero(s), (co)polímero(s) [con inclusión de homopolímero(s)] adecuados 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 cada uno de los precursor(es) de polímero por enlace(s) directo(s) 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 Dalton) que es capaz de polimerizarse.

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

Un oligómero es una mezcla polidispersa de moléculas que tienen un peso molecular intermedio entre monómero y polímero, comprendiendo las moléculas una pequeña pluralidad de unidades monómeras tal que la eliminación de una o un pequeño número de las cuales 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 puede prepararse por síntesis directa o (si el precursor de polímero es un polímero sí mismo) por polimerización. Si se utiliza un polímero polimerizable en sí mismo como un precursor de polímero de y/o utilizado en la invención se prefiere que dicho precursor de polímero tenga una polidispersidad baja, más preferiblemente que sea sustancialmente monodisperso, a fin de minimizar las reacciones secundarias, el número de sub-productos y/o la polidispersidad de 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 indique en esta memoria, los polímeros y/o precursores de polímeros de y/o utilizados 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 seguida 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.

5 Los sustituyentes en la unidad que se repite de un polímero y/u oligómero pueden seleccionarse para mejorar la compatibilidad de los materiales con los polímeros y/o resinas en las cuales pueden formularse y/o incorporarse aquéllos para los usos descritos en esta memoria. Así, 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 dichas otras resinas en caso apropiado.

La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación, pero sin carácter en absoluto limitante, por referencia a los ejemplos que siguen. A no ser que se especifique otra cosa, todas las partes, porcentajes, y ratios se expresan en peso. El prefijo C delante de un ejemplo indica que el mismo es comparativo.

15 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 marca 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 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.

MMA = metacrilato de metilo (se puede preparar utilizando alcoholes bio-renovables).

MAA = ácido metacrílico (puede ser bio-renovable)

25 BMA = metacrilato de n-butilo (se puede preparar utilizando alcoholes bio-renovables)

BA = acrilato de n-butilo (puede ser bio-renovable)

EDTA = ácido etilendiamina-tetraacético

DMI = itaconato de dimetilo (bio-renovable).

MFFT

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

Dureza Koenig

35 La dureza Koenig como se utiliza en esta memoria es una medida estándar de dureza, que es una determinación del grado en que las propiedades viscoelásticas de un film formado a partir de la composición ralentizan un movimiento oscilante que deforma la superficie del film, y se mide conforme a DIN 53157 NEN5319.

Temperatura de Transición Vítrea

40 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 T_g, o calcularse a partir de la ecuación de Fox. Así, la T_g 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 las T_g's de los homopolímeros (en grados Kelvin) derivados de cada comonómero conforme a la ecuación:

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

45 La T_g calculada en grados Kelvin puede convertirse fácilmente en grados C.

Determinación del peso molecular de un polímero:

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

1) Tetrahidrofurano

5 Los análisis SEC se realizaron en un Módulo de Separación Alliance (Waters 2690), que incluía una bomba, autoinyector, desgasificador, y horno de columna. El eluyente era tetrahidrofurano (THF) con la adición de 1,0% en volumen de ácido acético. El volumen de inyección era 150 µL. El flujo se estableció al 1,0 ml/min. Se aplicaron 3 PL MixedBt (Polymer Laboratories) con una columna de guarda (3 µm de 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
10 disolvieron durante un periodo de 24 horas. La calibración se realiza con 8 estándares de poliestireno (Polymer Standards Service), comprendidos entre 500 y 4.000.000 g/mol. El cálculo se realizó con software Millenium 32 (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. Las masas molares obtenidas son masas molares equivalentes de poliestireno (g/mol).

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

15 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 un horno de columna Shimadzu CTO-20AC. El eluyente era 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-isopropanol (HFIP) con adición de trifluoroacetato de potasio 0,2M (KTFA). El volumen de inyección era 50 µL. El flujo se estableció a 0,8 ml/min. Se aplicaron dos columnas PSS PFG Linear XL (Polymer Standards Service) con una columna de guarda (PFG PSS) a una temperatura de 40°C. La
20 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 van desde 500 a 2.000.000 de g/mol). El cálculo se realizó con software Empower Pro (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. La distribución de masas molares se obtiene por calibración
25 convencional y las masas molares son masas molares equivalentes de poli(metacrilato de metilo) (g/mol).

Ejemplo 1

Polímero vinílico 1A

30 Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 1087,6 partes de agua y 1,3 partes de Aerosol GPG. Esta mezcla se calentó a 70°C. A 70°C, se añadió 10% de una alimentación de monómeros constituida por 211,7 partes de agua, 357,9 partes de metacrilato de metilo, 39,0 partes de diacetona-acrilamida, 32,2 partes de ácido metacrílico, 59,0 partes de acrilato de etilo, 3,9 partes de Aerosol GPG, y 11,7 partes de lauril-mercaptano, y el contenido del reactor se calentó ulteriormente a 85°C. A 80°C, se
añadió una solución constituida por 0,4 partes de persulfato de amonio y 28,8 partes de agua.

35 Se añadió a 85°C el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 60 minutos. Se alimentó al reactor una alimentación de catalizador, que comprendía 1,0 partes de persulfato de amonio y 67,3 partes de agua en un periodo de 70 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros, se utilizaron 31,3 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. A 80°C, se neutralizó la emulsión
40 utilizando 24,4 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 41,4 partes de agua. La mezcla de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más antes de enfriarla a la temperatura ambiente.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,3% y un pH de 7,9.

Polímero Vinílico 2B

45 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico, se añadieron: 43,7 partes de agua, 3,6 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio en agua, y 859,5 partes de un polímero vinílico preparado como se describe en Polímero Vinílico 1A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 30°C.

50 Se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 24,0 partes de agua, 175,4 partes de metacrilato de metilo, 363,3 partes de acrilato de butilo, y 10,8 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual la emulsión se agitó durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidróperóxido de t-butilo, 4,0 partes de agua y 0,1 partes de una solución al 1% en peso de FeEDTA, seguido por 40% de una solución de 0,9 partes de ácido *l*-ascórbico en 26,2 partes de agua.

Después que la temperatura hubo alcanzado 74°C, se agitó el lote durante 10 minutos y se enfrió a 45°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 195,5 partes de agua, y la emulsión se dejó en agitación durante 15 minutos. Se añadió una lechada de 0,3 partes de una lechada a 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 4,0 partes de agua, seguido por el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico.

- 5 La temperatura alcanzó 66°C, después de lo cual la mixtura se mezcló durante 10 minutos más. Se enfrió el lote a 60°C y se añadió una lechada de 0,8 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 1,1 partes de agua, seguida por una solución de 0,5 partes de ácido *i*-ascórbico en 7,9 partes de agua. La mixtura se agitó durante 15 minutos.

- 10 Se enfrió el lote a 30°C y se añadieron 10,7 partes de dihidrazida adípica y 2,8 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 44% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,4.

Ejemplo 2

Polímero vinílico 2A

- 15 Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 1357,2 partes de agua y 3,8 partes de una solución al 30% en peso en agua de lauril-sulfato de sodio. Esta mixtura se calentó a 85°C. Se añadió luego a 70°C 10% de una alimentación de monómeros, consistiendo la alimentación en 215,3 partes de agua, 181,0 partes de metacrilato de metilo, 30,5 partes de ácido metacrílico, 34,9 partes de acrilato de etilo, 333,0 partes de itaconato de dimetilo, 61,0 partes de diacetona-acrilamida, 11,4 partes de una solución al 30% en peso en agua de laurilsulfato de sodio, y 14,6 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. El contenido del reactor se calentó ulteriormente a 85°C. Se añadió a 80°C 30% de una solución de catalizador constituida por 3,8 partes de persulfato de amonio y 120,2 partes de agua. A 85°C, se añadió el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 60 minutos, y se alimentó el resto de la alimentación de catalizador durante un periodo de 70 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros se utilizaron 39,2 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mixtura de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C, utilizando 24,0 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua mezclada con 72,0 partes de agua. La mixtura de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más antes de enfriarla a la temperatura ambiente.
- 20
- 25

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,2% y un pH de 8,1.

Polímero Vinílico 2B

- 30 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron: 157,6 partes de agua y 898,5 partes de un polímero vinílico preparado como se describe en el Polímero Vinílico 2A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 30°C.
- Se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 297,9 partes de itaconato de dimetilo, 248,1 partes de acrilato de butilo, y 16,9 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, 4,1 partes de agua y 0,3 partes de una solución al 1% en peso de FeEDTA, seguido por 40% de una solución de 0,9 partes de ácido *i*-ascórbico en 24,9 partes de agua.
- 35

- 40 Después que la temperatura hubo alcanzado 56°C, el lote se agitó durante 10 minutos y se enfrió a 50°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 79,9 partes de agua, y la emulsión se dejó en agitación durante 15 minutos. Se añadió una lechada 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 4,1 partes de agua seguido por el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico.

- 45 La temperatura alcanzó 69°C, después de lo cual la mixtura se mezcló durante 10 minutos más. El lote se enfrió a 60°C y se añadió una lechada de 0,4 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 1,2 partes de agua, seguido por una solución de 0,3 partes de ácido *i*-ascórbico en 8,3 partes de agua. La mixtura se agitó durante 15 minutos.

El lote se enfrió a 30°C y se añadieron 2,2 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 44% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,7.

Ejemplo 3

- 50 Oligómero 3A

Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 459,4 partes de agua y 0,9 partes de una solución al 30% en peso de lauril-sulfato de sodio. Esta mezcla se calentó a 70°C. Se añadió a 70°C 10% de una alimentación de monómeros constituida por 88 partes de agua, 71,0 partes de metacrilato de metilo, 106,5 partes de itaconato de dimetilo, 16,5 partes de diacetona-acrilamida, 12,4 partes de ácido metacrílico, 0,26 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio, 0,8 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y 1,7 partes de lauril-mercaptano, y el contenido del reactor se calentó posteriormente a 85°C. Se añadió a 80°C una solución constituida por 0,2 partes de persulfato de amonio y 8,0 partes de agua.

Se añadió a 85°C el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 240 minutos. Una alimentación de catalizador, que comprendía 0,4 partes de persulfato de amonio y 28,5 partes de agua se alimentó al reactor en un periodo de 240 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros, se utilizaron 7,7 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C utilizando 11,1 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 12,2 partes de agua. La mezcla de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más, antes de enfriarla a la temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la emulsión se ajustó a 25% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,0% y un pH de 8,8.

Emulsión de polímero 3B

A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 688,9 partes de un oligómero preparado como se describe en el Oligómero 3A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 65°C. Se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 9,7 partes de agua 100,9 partes de metacrilato de butilo, 47,9 partes de acrilato de butilo, 98,4 partes de estireno y 4,4 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. Se añadieron a continuación 0,9 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, y 1,2 partes de agua, seguido por 40% de una solución de 0,8 partes de ácido *i*-ascórbico en 8,3 partes de agua. Después que la temperatura hubo alcanzado 77°C, se agitó el lote durante 10 minutos y se enfrió a 45°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 7,6 partes de agua, y la emulsión se dejó en agitación durante 15 minutos. A continuación, se añadió el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico.

La temperatura alcanzó 76°C, después de lo cual la mezcla se mezcló durante 10 minutos más. El lote se enfrió a 60°C y se añadieron 16,0 partes de agua. La mezcla se agitó durante 15 minutos. El lote se enfrió a 30°C y se añadieron 7,3 partes de dihidrazida adipica y 1,9 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 40% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,9.

Ejemplo 4

Oligómero 4A

A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 459,4 partes de agua y 0,9 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. Esta mezcla se calentó a 70°C. Se añadió a 70°C 10% de una alimentación de monómeros constituida por 88 partes de agua, 71,0 partes de metacrilato de metilo, 106,5 partes de itaconato de dietilo, 16,5 partes de diacetona-acrilamida, 12,4 partes de ácido metacrílico, 0,26 partes de una solución al 30% en peso de lauril-sulfato de sodio, 0,8 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y 1,7 partes de laurilmercaptano, y el contenido del reactor se calentó posteriormente a 85°C. Se añadió a 80°C una solución constituida por 0,2 partes de persulfato de amonio y 8,0 partes de agua.

A 85°C, se añadió el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 240 minutos. Una alimentación de catalizador, que comprendía 0,4 partes de persulfato de amonio y 28,5 partes de agua se alimentó al reactor en un periodo de 240 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros se utilizaron 7,7 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C, utilizando 11,1 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 12,2 partes de agua. La mezcla de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más, antes de enfriarla a la temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la emulsión se ajustó a 25% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,0% y un pH de 8,7.

Emulsión de Polímero 4B

A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron: 688,9 partes de un oligómero preparado como se describe en Oligómero 4A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 65°C. A continuación se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 9,7 partes de agua, 100,9 partes de metacrilato de butilo, 47,9 partes de acrilato de butilo, 98,4 partes de estireno y 4,4 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. Se añadieron seguidamente 0,9 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, y 1,2 partes de agua, seguido por 40% de una solución de 0,8 partes de ácido *i*-ascórbico en 8,3 partes de agua. Después que la temperatura hubo alcanzado 75°C, se agitó el lote durante 10 minutos y se enfrió a 45°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 7,6 partes de agua, y la emulsión se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación se añadió el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico. La temperatura alcanzó 74°C, después de lo cual la mixtura se mezcló durante 10 minutos más. Se enfrió el lote a 60°C y se añadieron 16,0 partes de agua. La mixtura se agitó durante 15 minutos.

El lote se enfrió a 30°C y se añadieron 7,3 partes de dihidrazida adípica y 1,9 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 40% utilizando agua.

15 La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 8,0.

Ejemplo 5

Oligómero 5A

Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 549,0 partes de agua y 0,7 partes de Aerosol GPG. Esta mixtura se calentó a 70°C. Se añadió a 70°C 10% de una alimentación de monómeros constituida por 100,8 partes de agua, 126,2 partes de metacrilato de metilo, 54,1 partes de itaconato de dietilo, 24,3 partes de metacrilato de butilo, 14,6 partes de diacetona-acrilamida, 24,3 partes de ácido metacrílico, 2,0 partes de Aerosol GPG, y 5,8 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, y el contenido del reactor se calentó ulteriormente a 85°C. Se añadió a 80°C una solución constituida por 0,2 partes en peso de persulfato de amonio y 11,3 partes de agua.

25 Se añadió a 85°C el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 260 minutos. Una alimentación de catalizador, que contenía 0,5 partes de persulfato de amonio y 33,5 partes de agua se alimentó al reactor en un periodo de 250 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros se utilizaron 5,0 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mixtura de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C, utilizando 19,4 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 21,2 partes de agua. La mixtura de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más, antes de enfriarla a la temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la emulsión se ajustó a 25% con agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,1% y un pH de 8,0.

Emulsión de Polímero 5B

35 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 15,2 partes de agua y 498,1 partes de un oligómero preparado como se describe en Oligómero 5A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 60°C. Se añadió luego 33% de una alimentación de monómeros, estando constituida la alimentación por 13,9 partes de agua, 13,9 partes de itaconato de dietilo, 156,0 partes de itaconato de di-iso-octilo, 135,9 partes de acrilato de butilo, y 6,2 partes de diacetona-acrilamida. Después que se hubo añadido la alimentación, la emulsión se agitó durante 15 minutos y se añadieron 0,4 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, y 1,2 partes de agua, seguido por 33% de una solución de 0,7 partes de ácido *i*-ascórbico y 13,8 partes de agua.

45 Después que la temperatura hubo alcanzado 66°C, se agitó el lote durante 10 minutos, se añadieron 45,5 partes de agua y se enfrió el lote a 60°C. A continuación, se añadió 50% de la alimentación de monómeros restante, seguido por 0,4 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, 1,2 partes de agua, y 50% de la solución restante de ácido *i*-ascórbico. Después que la temperatura hubo alcanzado 62°C, se agitó el lote durante 10 minutos, se añadieron 56,4 partes de agua y se enfrió el lote a 60°C. Se añadieron el resto de la alimentación de monómeros y 5,1 partes de agua, seguido por 0,4 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, 1,8 partes de agua, y el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico.

50 Después que la temperatura hubo alcanzado 61°C al cabo de aproximadamente 15 minutos, se agitó el lote durante 10 minutos más. A continuación, se añadieron 0,5 partes de una lechada al 70% de hidroperóxido de t-butilo, y 0,7 partes de agua, seguido por una solución de 0,3 partes de ácido *i*-ascórbico en 4,6 partes de agua. Después de dejar en agitación la emulsión durante 30 minutos, se enfrió el lote a 30°C, después de lo cual se añadieron 6,2

partes de dihidrazida adípica y 17,8 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 44% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,8.

Ejemplo 6

5 Polímero Vinílico 6A

Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 1087,6 partes de agua y 1,3 partes de Aerosol GPG. Esta mezcla se calentó a 70°C. Se añadió a 70°C 10% de una alimentación de monómeros constituida por 211,7 partes de agua, 307,4 partes de metacrilato de metilo, 122,0 partes de estireno, 39,0 partes de diacetona-acrilamida, 39,0 partes de ácido metacrílico, 107,4 partes de -metileno-valerolactona, 3,9 partes de Aerosol GPG, y 11,7 partes de lauril-mercaptano, y el contenido del reactor se calentó ulteriormente a 85°C. A 80°C, se añadió una solución constituida por 0,4 partes de persulfato de amonio y 28,8 partes de agua.

A 85°C, se añadió el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 60 minutos. Se alimentó al reactor una alimentación de catalizador, que comprendía 1,0 partes de persulfato de amonio y 67,3 partes de agua en un periodo de 70 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros se utilizaron 31,3 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C utilizando 24,4 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 41,4 partes de agua. La mezcla de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más, antes de enfriarla a la temperatura ambiente.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,3% y un pH de 8,0.

Polímero Vinílico 6B

A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron: 43,7 partes de agua, 3,6 partes de una solución al 30% en peso de lauril-sulfato de sodio en agua, y 859,5 partes de un polímero vinílico preparado como se describe anteriormente en el Polímero Vinílico 1A. El contenido del reactor se calentó a 30°C.

Se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 24,0 partes de agua, 175,4 partes de metacrilato de metilo, 363,3 partes de acrilato de butilo, y 10,8 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, 4,0 partes de agua y 0,1 partes de una solución al 1% en peso de FeEDTA, seguido por 40% de una solución de 0,9 partes de ácido *l*-ascórbico en 26,2 partes de agua.

Después que la temperatura hubo alcanzado 74°C, se agitó el lote durante 10 minutos y se enfrió a 45°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 195,5 partes de agua, y la emulsión se dejó en agitación durante 15 minutos. Se añadió una lechada de 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 4,0 partes de agua seguido por el resto de la solución de ácido *l*-ascórbico.

La temperatura alcanzó 66°C, después de lo cual la mezcla se mezcló durante 10 minutos más. El lote se enfrió a 60°C y se añadió una lechada de 0,8 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 1,1 partes de agua, seguido por una solución de 0,5 partes de ácido *l*-ascórbico en 7,9 partes de agua. La mezcla se agitó durante 15 minutos.

El lote se enfrió a 30°C y se añadieron 10,7 partes de dihidrazida adípica y 2,8 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 44% utilizando agua.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,5.

Ejemplo 7

Polímero Vinílico 7A

Se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico 1057,5 partes de agua, 30,1 partes de ácido acrílico y 1,3 partes de Aerosol GPG. Esta mezcla se calentó a 70°C. Se añadió a 70°C 10% de una alimentación de monómeros constituida por 211,7 partes de agua, 429,4 partes de metacrilato de metilo, 39,0 partes de diacetona-acrilamida, 39,0 partes de ácido metacrílico, 107,4 partes de malonato de dietil-metilideno, 3,9 partes de Aerosol GPG, y 11,7 partes de lauril-mercaptano, y el contenido del reactor se calentó ulteriormente a 85°C. Antes de esta adición, se comprobó el pH de la alimentación de

monómeros, que era 2,4. A 80°C, se añadió una solución constituida por 0,4 partes de persulfato de amonio y 28,8 partes de agua.

5 A 85°C, se añadió el resto de la alimentación de monómeros durante un periodo de 60 minutos. Se alimentó al reactor una alimentación de catalizador, que comprendía 1,0 partes de persulfato de amonio y 67,3 partes de agua en un periodo de 70 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómeros se utilizaron 31,3 partes de agua para enjuagar el tanque de alimentación y se añadieron al reactor. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante 20 minutos, después de lo cual la mixtura de reacción se enfrió a 80°C. Se neutralizó la emulsión a 80°C, utilizando 24,4 partes de una solución al 25% de amoníaco en agua mezclada con 41,4 partes de agua. La mixtura de reacción se mantuvo subsiguientemente a 80°C durante 20 minutos más, antes de enfriarla a la temperatura ambiente.

10 La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 25,3% y un pH de 7,7.

Polímero Vinílico 7B

15 A un matraz de fondo redondo equipado con condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron: 43,7 partes de agua, 3,6 partes de una solución al 30% en peso de lauril-sulfato de sodio en agua, y 859,5 partes de un polímero vinílico preparado como se describe en Polímero Vinílico 1A anteriormente. El contenido del reactor se calentó a 30°C.

20 Se añadió 50% de una alimentación de monómeros constituida por 24,0 partes de agua, 175,4 partes de metacrilato de metilo, 363,3 partes de acrilato de butilo, y 10,8 partes de diacetona-acrilamida, después de lo cual la emulsión se agitó durante 5 minutos. Se añadieron a continuación 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo, 4,0 partes de agua y 0,1 partes de una solución al 1% en peso de FeEDTA, seguido por 40% de una solución de 0,9 partes de ácido *i*-ascórbico en 26,2 partes de agua.

25 Después que la temperatura hubo alcanzado 74°C, se agitó el lote durante 10 minutos y se enfrió a 45°C. A continuación, se añadió el resto de la alimentación de monómeros, seguido por 195,5 partes de agua, y la emulsión se dejó en agitación durante 15 minutos. Se añadió una lechada de 0,3 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butil y 4,0 partes de agua seguido por el resto de la solución de ácido *i*-ascórbico.

La temperatura alcanzó 66°C, después de lo cual la mixtura se mezcló durante 10 minutos más. Se enfrió el lote a 60°C y se añadió una lechada de 0,8 partes de una lechada al 70% en peso de hidroperóxido de t-butilo y 1,1 partes de agua, seguido por una solución de 0,5 partes de ácido *i*-ascórbico en 7,9 partes de agua. La mixtura se agitó durante 15 minutos.

30 El lote se enfrió a 30°C y se añadieron 10,7 partes de dihidrazida adípica y 2,8 partes de agua. El contenido de sólidos de la emulsión se corrigió a 44% utilizando agua. La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 44,0% y un pH de 7,3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de polímero vinílico de recubrimiento que comprende al menos:
- a) un polímero vinílico A, que comprende:
- i) 1 a 45% en peso de monómero olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;
 - 5 ii) 0 a 20% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y
 - iii) 99 a 50% en peso de monómeros sin funcionalidad ácida no reticulables seleccionados del grupo constituido por monómeros olefinicamente insaturados y monómeros arilalquilenos;
- donde los porcentajes en peso de cada uno de (a)(i), (a)(ii) y (a)(iii) se calculan basados en el total de (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) = 100%; y donde
- 10 dicho polímero A tiene un peso molecular medio ponderal comprendido dentro del intervalo de 1000 a 150.000 g/mol y un índice de acidez > 5 mgKOH/g; y
- b) un polímero vinílico B, que comprende:
- i) 0 a 5% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad ácida;
 - ii) 0 a 25% en peso de monómeros olefinicamente insaturados con funcionalidad reticulable; y
 - 15 iii) 100 a 75% en peso de monómeros no reticulables y sin funcionalidad ácida seleccionados del grupo constituido por monómeros olefinicamente insaturados y monómeros arilalquilenos;
- donde los porcentajes en peso de cada uno de (b)(i), (b)(ii) y (b)(iii) se calculan basándose en el total de (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii) = 100%; y donde
- 20 dicho polímero B tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 80.000 g/mol y un índice de acidez < 35 mgKOH/g, preferiblemente < 10 mgKOH/g;
- en donde
- I) el porcentaje en peso de monómeros olefinicamente insaturados y arilalquilenos utilizado para formar el polímero A y el polímero B cuando se calcula basado en la cantidad total de (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) + (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii) = 100% se encuentran en la ratio respectiva de 5:75 a 95:25, preferiblemente de 5:70 a 95:30;
 - 25 II) al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, en peso de la cantidad total de monómeros (a)(i) + (a)(ii) + (a)(iii) + (b)(i) + (b)(ii) + (b)(iii), utilizada para formar el polímero A y el polímero 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;
 - III) el índice de acidez del polímero A es mayor que el índice de acidez del polímero B al menos en 10 mgKOH;
 - 30 IV) el polímero A y el polímero B tienen una diferencia de temperatura de transición vítrea de al menos 20°C;
 - V) el polímero B se prepara en presencia de polímero A;
 - VI) dicha composición de recubrimiento tiene, una vez seca, una dureza Koenig de al menos 20 segundos; y
 - VII) dicha composición de recubrimiento tiene una temperatura mínima de formación de film de < 55°C.
2. Una composición conforme a la reivindicación 1, en donde dicho monómero con funcionalidad ácida se selecciona del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido itacónico, ácido metileno-malónico, ácido itacónico, ácido crotonico y ácido fumárico.
3. Una composición conforme a la reivindicación 1, en donde los monómeros bio-renovables se seleccionan del grupo constituido por ácido (met)acrílico bio-renovable y/o (met)acrilato de alquilo bio-renovable.
4. Una composición conforme a la reivindicación 1 en donde los monómeros bio-renovables se seleccionan 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, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido crotonico y alquilésteres del mismo, ácido citracónico y alquilésteres del mismo, ácido metileno-malónico y sus mono- y dialquilésteres, anhídrido

citracónico, ácido mesacónico y alquilésteres del mismo, bio-renovables.

5. Una composición conforme a la reivindicación 1 en donde los monómeros bio-renovables se seleccionan del grupo constituido por: N-R², α -metileno-butirolactama (R² puede ser un alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido); N-R², α -metileno- γ -R¹ butirolactama; N-alquil-itaconimidias; itaconmonoamidias; itacondiamidas; dialquil-itaconamidias, monoalquil-itaconamidias; (met)acrilato de furfurilo; y (met)acrilatos funcionales de ácidos grasos, bio-renovables.
6. Una composición conforme a la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un agente reticulable que es capaz de reaccionar con cualesquiera grupos funcionales reticulables del polímero A y/o el polímero B por secado subsiguiente de la composición de recubrimiento para efectuar reticulación por enlace covalente.
7. Una composición conforme a la reivindicación 6, en donde los grupos funcionales para proporcionar reticulación se seleccionan del grupo constituido por grupos epoxi, hidroxilo, cetona y aldehído.
8. Una composición conforme a la reivindicación 6, en donde el agente reticulable se selecciona, dependiendo de la funcionalidad reticulable en el polímero A y en el Polímero B del grupo constituido por un poliisocianato, melamina, glicolurilo, una poliamina, y una polihidrazida.
9. Una composición conforme a la reivindicación 1, que tiene menos de 2% en peso de surfactante añadido referido al peso de monómeros utilizado para producir el polímero vinílico A y el polímero vinílico B.
10. Una composición conforme a la reivindicación 1 que tiene un nivel de VOC inferior a 100 g/L.
11. Un film, pulimento, barniz, laca, pintura, tinta o adhesivo que comprende una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como recubrimiento protector sobre un sustrato de madera, plástico, papel o metal.