

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 893**

51 Int. Cl.:

C08F 4/40 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2008** **PCT/US2008/086786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009** **WO09082640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008** **E 08863659 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2222718**

54 Título: **Copolimerización en emulsión de acrilato de olefina**

30 Prioridad:

21.12.2007 US 15989 P

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

02.12.2016

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**BARTLEY, STUART L.;
BARRINGTON, JAMES D.;
HSU, SHUI-JEN RAYMOND y
POURAHMADY, NASER**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 592 893 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

Copolimerización en emulsión de acrilato de olefina

5 Campo de la invención

El campo es la copolimerización de olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas C_4-C_{30} no polares con monómeros que contienen grupos que retiran electrones tales como acrilatos. Las tasas de copolimerización de tales monómeros de olefinas no polares y acrilatos polares se modifican por el uso de un ácido de Brönsted o un ácido de Lewis sólidos que se cree que forma complejos con o bien el monómero polar o la unidad de repetición del monómero polar cuando es el extremo de la cadena del radical libre. El medio de polimerización es acuoso, que no es un medio convencional para las polimerizaciones catalizadas por el ácido de Brönsted y de Lewis. El copolímero resultante es una emulsión o dispersión estable de partículas de polímero en el medio acuoso.

15 Antecedentes de la invención

Se conoce bien la polimerización por radicales libres de olefinas y monómeros polares tales como acrilatos en medios no acuosos usando ácidos de Brönsted o de Lewis como catalizadores. En general, tales polimerizaciones dan como resultado polímeros u oligómeros de bajo peso molecular que tienen cierta tendencia a alternarse entre la olefina no polar y el monómero polar, a menudo un acrilato. Normalmente, el agua se retira meticulosamente antes de que el ácido de Brönsted o de Lewis se añada a la polimerización debido a la reactividad entre el ácido y el agua.

Las olefinas etilénicamente insaturadas sin una sustitución del heteroátomo normalmente tienen tasas de copolimerización bajas con monómeros polares tales como acrilatos. La tecnología de copolimerización de olefinas con monómeros polares se revisa en los documentos WO 03/070783 y WO 2005/054305 ambos propiedad de PPG Industries Ohio, Inc. Las olefinas se describen como monómeros de tipo donadores de electrones y los acrilatos se describen como monómeros aceptores de electrones. La copolimerización de estireno con anhídrido maleico se comenta en el documento WO 03/070783 en el párrafo [0002] y se describe como la formación de complejos de transferencia de carga y que da como resultado algunas secuencias alternantes. El estireno es en cierto modo un monómero no polar que fácilmente copolimeriza con acrilatos y otros monómeros polares mediante mecanismos por radicales libres incluso en ausencia de formación de complejos de carga. Mientras el estireno contribuye a un polímero de acrilato más hidrófobo, los polímeros resultantes tienen alta/s temperatura/s de transición vítrea y no son útiles para muchas aplicaciones donde se desea la formación de una película blanda flexible. Por lo tanto, existe un deseo de tener más olefinas hidrófobas copolimerizadas con acrilatos y otros co-monómeros polares para formar polímeros de moderada a baja temperatura de transición vítrea para su uso en muchas aplicaciones de tintas, adhesivos y de recubrimiento.

En el documento WO 03/070783, en los Ejemplos A y B de los copolímeros se alimentan 3 o 4 cargas diferentes en un recipiente de reacción durante varias horas manteniendo una temperatura de 140-160 °C y presiones de 34,47 kPa (5 psi) a 427,47 kPa (62 psi) en el Ejemplo A y de 275,79 a 2482,11 kPa (40 a 360 psi) en el Ejemplo B. Los pesos moleculares eran en promedios en número de 2293 y 4274 mientras que los promedios en peso eran 8317 y 12.856 gramos/mol. Estos copolímeros se mezclaron con látex más convencionales y se transformaron en composiciones formadoras de película curables.

En el documento WO 2005/054305, los Ejemplos 1-4 eran 25/20/55 p/p/p/ de isobutileno/acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo polimerizados en un copolímero mediante el método de la solicitud de patente. Los monómeros y el peróxido de di-t-amilo se prepararon en tres tanques de alimentación separados y se combinaron en una línea de alimentación justo antes de la adición al reactor agitado de 18,92 litros (5 galones). El reactor se mantuvo entre 200 y 210 °C, a una presión de 3447,38 kPa (500 psi) durante un tiempo de residencia de 16 a 25 minutos. Se informó que el polímero resultante tenía una composición del 21 % en peso de isobutileno, 27 % en peso de acrilato de hidroxipropilo, y 52 % en peso de acrilato de butilo. Se informó que el copolímero tenía pesos moleculares promedio en número entre 1446 y 1699 y pesos moleculares promedio en peso entre 2781 y 3441 g/mol.

El documento EP-B-0559150 divulga un copolímero de látex que se prepara de monómeros de dienos conjugados, monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados, monómeros de ácidos etilénicamente insaturados y, opcionalmente, otros monómeros etilénicamente insaturados en presencia de agentes emulsionantes.

El documento GB-A-1458248 divulga emulsiones de polímeros fabricadas de la polimerización de compuestos de etileno y acrílicos.

Los documentos WO-A-2007/113180, DE-A-10 2005 055 537 y WO-A-2007/113180 divulgan copolímeros que se preparan de alquenos (preferentemente 1-alquenos) y ésteres etilénicamente insaturados de ácidos mono- y dicarboxílicos en presencia de dispersantes/emulsionantes.

El documento JP-A-2004027046 divulga un copolímero que se prepara de un éster de ácido metacrílico y alfa-olefinas en presencia de un ácido de Lewis.

5 El documento US 3.957.732 divulga un copolímero que se prepara de alfa-olefinas y ésteres acrílicos en presencia de un ácido de Lewis.

El documento WO-A-2007/105896 divulga un copolímero preparado de 1-alquenos y acrilatos en presencia de un ácido de Lewis.

10 El documento JP-2004-316031 divulga un co-polímero que se prepara de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno y (met)acrilato de alquilo en presencia de un tensioactivo.

Sería deseable copolimerizar olefinas etilénicamente insaturadas de 4 a 30 átomos de carbono con monómeros polares tales como monómeros de acrilato en grandes reactores comerciales en medios acuosos a una presión de 1 o 2 atmósferas. También se desea fabricar polímeros de un peso molecular por encima de 50.000, preferentemente de un peso molecular por encima de 100.000 para obtener las propiedades óptimas deseadas.

Sumario de la invención

20 La presente invención se refiere a un proceso para la copolimerización de una olefina alifática etilénicamente insaturada con un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones en un copolímero que comprende:

25 a) copolimerizar por radicales libres en un medio acuoso que contiene al menos un 20 % en peso de agua, basado en el medio y cualquier fase dispersada en el mismo, al menos un monómero de olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 a 30 átomos de carbono de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{R}''$ donde R' es un alquilo lineal o ramificado C1 a C28 que puede ser lineal, ramificado o cíclico y R'' es hidrógeno o un alquilo ramificado tal como se describe para R' con la condición de que R' y R'' juntos no tengan más de 28 átomos de carbono con al menos un monómero que contenga un grupo que retira electrones utilizando un ácido de Lewis o un ácido de Brönsted sólido para aumentar la tasa de incorporación de dicha olefina en dicho copolímero.

Las realizaciones preferidas son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

35 El producto de reacción polimérico del proceso de la invención es una emulsión estable de partículas orgánicas en medios acuosos con buenas propiedades de formación de película. Se ha encontrado que una película del producto de reacción polimérico tiene muchas propiedades deseables tales como una temperatura variable de transición vítrea, buenas propiedades de barrera con respecto al agua y disolventes, y una superficie relativamente hidrófoba. El copolímero resultante ha sido inesperado ya que los índices de reactividad medidos experimentalmente entre las olefinas y dichos monómeros polares indican que los copolímeros deberían ser desproporcionadamente ricos en el monómero polar. Además, las olefinas no son monómeros donadores fuertes de electrones y los monómeros que contienen grupos que retiran electrones de la divulgación generalmente no son monómeros aceptores fuertes de electrones que formarían complejos de carga tal como se sabe para el estireno- anhídrido maleico.

Descripción detallada de la invención

45 Los recubrimientos de acrilato anteriores proporcionan muchas propiedades atractivas de rendimiento, incluyendo buenas propiedades de formación de película, equilibrio duro/blando (transición vítrea), adhesión a sustratos polares (madera, metal, papel, poliéster, nailon, ABS, hormigón, etc.), resistencia al aceite (con acrilonitrilo añadido como monómero), y cierta resistencia a la humedad añadiendo un monómero de estireno. Puede producirse cierta elasticidad e hidrofobicidad con el monómero butadieno, pero esto en general da como resultado una resistencia a UV más pobre. Sin embargo, es difícil obtener otras propiedades deseables, incluyendo resistencia a la humedad con recubrimientos blandos, adhesión a sustratos de baja energía superficial tales como PP (polipropileno) o PE (polietileno), resistencia a disolventes polares y medios ácido/básicos, propiedades barrera al oxígeno, bajo coeficiente de fricción (COF) incluyendo un tacto suave sin pegajosidad, flexibilidad a baja temperatura y resistencia a la recogida de suciedad y ciertas manchas.

60 Para abordar estas últimas propiedades, es necesario incorporar componentes (olefina/s alifática/s de tipo hidrocarburos) hidrófobos en el polímero. Algunas formas convencionales de hacer esto incluyen el uso de ésteres de acrilato de alcoholes de cadena larga, tales como acrilato de 2-etilhexilo, o ésteres de versatatos, tales como versatato de dodecilo, el uso de un compatibilizador de olefina/acrilato tal como tensioactivos poliméricos y el uso de un agente de transferencia de cadena de ácidos grasos. Estos métodos aumentan el coste y están limitados por la cantidad de componente hidrófilo que puede incorporarse.

65 La incorporación directa de olefina alifática en la cadena principal del polímero de acrilato proporciona el potencial para un bajo coste, un método versátil para la consecución de las propiedades de un recubrimiento de polímero de acrilato modificado hidrofóticamente. Aunque dicho proceso ha sido objeto de estudio por los químicos de polímeros

durante muchos años, estos esfuerzos han tenido un éxito limitado. Muchos de estos se revisan en la solicitud de Patente de Estados Unidos 2005/0113515 A1 (26 de mayo, 2005), que es equivalente al documento WO 05/54305 descrito en los antecedentes de la invención.

- 5 Una limitación adicional de estos métodos es que en general se llevan a cabo en solución en medios homogéneos dando como resultado un bajo peso molecular y una baja integridad física y mecánica. La mayoría de los polímeros de acrilato comerciales se fabrican mediante procesos heterogéneos en emulsión acuosa que en general producen polímeros con un alto peso molecular y propiedades físicas y mecánicas superiores. Esta divulgación describe un sistema iniciador de radicales libres/catalizador (opcionalmente utilizando un ácido sólido en partículas que puede retirarse después de la polimerización) que puede co-polimerizar olefinas y acrilatos en medios acuosos en los reactores de copolimerización de acrilato convencionales a temperaturas y presiones de polimerización de acrilato más convencionales.

- 15 Las versiones sólidas o solubles de los ácidos de Lewis o de Brönsted son parte del sistema catalizador con un proceso de polimerización en medio acuoso (opcionalmente emulsión) donde el iniciador de radicales libres se selecciona de cualquiera de los conocidos en esta técnica, incluyendo peróxidos (por ejemplo, peróxido de dibenzoilo), hidroperóxidos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), persulfatos (por ejemplo, persulfato de sodio) o azocompuestos (por ejemplo, azobisisobutironitrilo, AIBN), sistemas iniciadores redox y mezclas de estos iniciadores de radicales libres convencionales. Los monómeros (que se describirán más adelante en más detalle) se seleccionan de manera independiente de:

- 25 a) una alfa olefina alifática etilénicamente insaturada, incluyendo pero sin limitación isobutileno, diisobutileno, noneno, o cualquier otra olefina que contiene un grupo olefina terminal,
b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones, descrito de manera alternativa como un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno, tal como un ácido o éster de acrilato incluyendo ácido acrílico, acrilato de metilo o acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, o cualquier acrilato de alquilo normal o ramificado con un componente alcohol de 1 a 32 átomos de carbono, y
30 c) opcionalmente un éster o ácido metacrílico, estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, amida de vinilo o cualquier otra olefina polimerizable por radicales libres, y/o una olefina rica en electrones, incluyendo éteres o ésteres de vinilo.

- Más específicamente, en una realización, el componente ácido sólido puede ser cualquier sólido que contiene grupos de un ácido de Lewis o de Brönsted. Los ejemplos de ácidos de Brönsted sólidos son arcillas acidificadas (por ejemplo, catalizadores Engelhard F-24, superfiltrol o Sud-Chemie Tonsil®), copolímeros de estireno divinilbenceno sulfonados (catalizadores Rohm y Haas Amberlyst®), heteropolíácidos tales como ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$), sílice pirógena, sílice/alúminas o zeolitas. Los ejemplos de ácidos de Lewis incluyen cualquier compuesto de metal de transición que es soluble o dispersable en los medios de emulsión, (incluyendo naffenatos de Fe, Co, Ni, Mn, Cr, o Mo) o sólidos o versiones compatibles con sólidos que contienen iones de metales de transición tales como Fe_2O_3 en alúmina, o cualquiera de los compuestos de transición solubles o dispersables mencionados anteriormente en un soporte sólido tal como arcillas montmorillonitas (bentonita), sílice, alúmina y sílice-alúminas.

- 45 En otra realización, los ácidos de Lewis solubles en líquidos o agua (en la medida en que son intrínsecamente o pueden fabricarse para ser estables en presencia de agua o en un medio acuoso) pueden seleccionarse de los divulgados en la técnica anterior. Los ácidos de Lewis líquidos o solubles (cuando son estables en un medio que contiene agua) pueden ser difíciles de retirar y pueden contribuir a la degradación o color en el polímero, que puede ser indeseable.

- 50 En una realización, el valor de pKa de la fuente de ácido de Lewis o de Brönsted es de menos de 6. En algunas realizaciones limitadas, puede ser deseable excluir del copolímero o producto de reacción (por ejemplo, reivindicar como libre de, esencialmente libre de, o que tiene menos de 100, 50, 25, 10, 5, 2, o 1 ppm en base al peso de todos los monómeros a la fórmula de polimerización) o bien monómeros que contienen grupos ácidos (por ejemplo, que contienen cualquiera de los ácidos sulfónico, carboxílico y fosfónico) o bien excluir de forma individual usando los mismos valores el ácido sulfónico, carboxílico, o fosfónico que contiene los monómeros.

Definiciones. A menos que se indique lo contrario, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

- 60 Como se usa en el presente documento, la expresión “% en peso” significa el número de partes en peso de monómero por 100 partes en peso de polímero o copolímero en base de peso seco, o el número de partes en peso del ingrediente por 100 partes en peso de la composición especificada.

Como se usa en el presente documento, la expresión “peso molecular” significa el peso molecular promedio en número a menos que se especifique lo contrario.

La "polimerización a granel" significa la formación de polímero de monómeros esencialmente sin diluir, también pueden estar presentes cantidades secundarias de disolventes, coalescentes, plastificantes y/o agua. Una descripción adicional se proporciona en "Bulk Polymerization", Vol. 2, pp. 500-514, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, © 1989, John Wiley & Sons, Nueva York.

La "polimerización en solución" significa una técnica de polimerización en la que tanto los monómeros como el polímero resultante son esencialmente solubles en un diluyente (por ejemplo, disolventes orgánicos, coalescentes, plastificantes y/o agua) que también está presente. Esto se describe en "Solution Polymerization", Vol. 15, pp. 402-418, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, © 1989, John Wiley & Sons, Nueva York.

La "polimerización en dispersión" significa una técnica de polimerización en la que la polimerización de los monómeros se lleva a cabo al menos inicialmente mediante polimerización a granel o en solución con el sistema de reacción a partir de ahí emulsionándose o dispersándose en un medio acuoso. Esto incluye reacciones de polimerización en las que la polimerización se lleva a cabo hasta la finalización sustancial o total antes de que el sistema de polimerización a granel o en solución se disperse en el medio acuoso. Esto también se conoce como dispersión secundaria.

La "polimerización en emulsión" significa una técnica de polimerización en la que los monómeros se emulsionan en un medio acuoso que a menudo contiene un iniciador soluble en agua. La polimerización se produce predominantemente en micelas formadas por tensioactivos y no en las gotas de monómero formadas inicialmente. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que las gotas de monómero sirven como un reservorio de monómeros que difunden hacia fuera para encontrar micelas y aumentarlas. Este mecanismo produce partículas de polímero que son significativamente más pequeñas que las gotas de monómero originales.

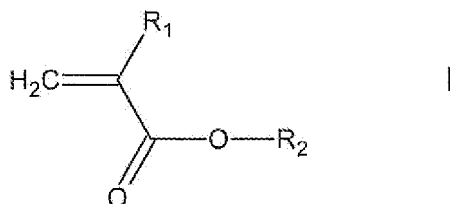
Un "polímero" significa una sustancia química que consiste en una o más unidades de repetición caracterizadas por la secuencia de uno o más tipos de unidades derivadas de monómeros (residuos monoméricos) y que comprende una mayoría en peso simple de moléculas que contienen al menos 3 unidades derivadas de monómeros que se unen covalentemente a al menos otra unidad derivada de un monómero u otro reactivo. Tales moléculas pueden distribuirse en un intervalo de pesos moleculares y pueden caracterizarse por los pesos moleculares promedio en número y/o promedio en peso y el índice de polidispersidad.

La "polimerización en suspensión" significa una técnica de polimerización en la que los monómeros, normalmente junto con un iniciador soluble en orgánicos, primero se emulsionan en un medio acuoso y posteriormente se produce la polimerización de los monómeros. Debido a que se usa un iniciador soluble en orgánicos, la polimerización se produce a lo largo de los cuerpos de las gotas de monómeros emulsionadas en lugar de en las micelas, como en el caso de la polimerización en emulsión. El resultado es que las partículas de polímero formadas son normalmente más grandes que las partículas de polímero formadas mediante la polimerización en emulsión.

El/los monómero/s de olefina alifática etilénicamente insaturada que se copolimeriza/n con los monómeros polares usando el ácido de Brønsted o de Lewis de esta divulgación son olefinas insaturadas con de 4 a 30 átomos de carbono, y de manera deseable de 5 a 30 átomos de carbono. La fórmula de estas moléculas es $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{R}''$ donde R' es un alquilo C_1 a C_{28} lineal o ramificado que puede ser lineal, ramificado o cíclico y R'' es hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado tal como se describe para R' , con la condición de que R' y R'' juntas no tengan más de 28 átomos de carbono. Los ejemplos de olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas incluyen butileno, isobutileno, diisobutileno, penteno, hexano, octano, dodeceno y otras olefinas lineales y ramificadas.

Monómeros polimerizables por radicales libres. Los ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres que son útiles en la formación de los copolímeros de esta invención incluyen ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, nitrilos insaturados, monómeros estirénicos, monómeros de ésteres de vinilo, éteres de vinilo, dienos conjugados, olefinas, halogenados (por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno), alilo y otros, y mezclas de los mismos. Los monómeros etilénicamente insaturados preferidos para lograr la copolimerización con las olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas en presencia de un ácido de Brønsted o de Lewis son los que tienen grupos que retiran electrones o que incluyen grupos que contienen carbonilo o nitrógeno tales como los acrilatos, monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácido carboxílico tales como ácido acrílico, monómeros de nitrilo tales como acrilonitrilo, amidas de vinilo, etc. De manera deseable, los monómeros con los grupos que retiran electrones se caracterizan por el grupo que retira electrones que tiene un valor sigma σ (componente inductivo) de 0,1 a 0,9 de acuerdo con Bromilow et al., J. Org. Chem., 44, 4755 (1979). Los monómeros enumerados posteriormente que no cumplen con las definiciones para lograr la copolimerización con olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas se enumeran como monómeros opcionales para proporcionar otras propiedades al/los copolímero/s. La lista de monómeros a continuación incluye algunos monómeros que pueden tener grupos funcionales básicos que interactúan desfavorablemente con los ácidos de Lewis o de Brønsted (posiblemente formando sales). Se espera que un experto en la materia pueda usar tales monómeros con grupos funcionales básicos de tal manera o en tales cantidades limitadas como para no interferir con la función del ácido de Lewis o de Brønsted en la catálisis de la copolimerización de la olefina etilénicamente insaturada de 4 a 30 átomos de carbono con el monómero que contiene carbonilo polar.

Los ejemplos específicos incluyen ésteres acrílicos y ésteres de ácido metacrílico que tienen la fórmula I:



- 5 donde R_1 es hidrogeno o un grupo metilo, y R_2 contiene aproximadamente de 1 a 100 átomos de carbono, más normalmente de 1 a 50 o de 1 a 25 o 32 átomos de carbono, y opcionalmente, también uno o más átomos de azufre, nitrógeno, fósforo, silicio, halógeno u oxígeno. Los ejemplos de ésteres de (met)acrilato adecuados incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-amilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de t-butilaminoetilo, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, (met)acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-n-butoxietilo, (met)acrilato de 2-cloroetilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de cinamilo, (met)acrilato de crotilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de hexafluoroisopropilo, (met)acrilato de metalilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-metoxibutil, (met)acrilato de 2-nitro-2-metilpropilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de 2-feniletilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de propargilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de norbornilo, acrilamida y sus derivados, y (met)acrilato de tetrahidropiraniolo.
- 20 Pueden usarse mezclas de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Los ésteres de ácido acrílico y metacrílico polymerizados normalmente pueden comprender hasta el 50, 75, 90 o 95 % en peso del copolímero, dependiendo de la cantidad de olefina etilénicamente insaturada deseada en el copolímero.

- Los monómeros de nitrilo insaturados incluyen acrilonitrilo o un derivado alquilo del mismo teniendo el alquilo preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y similares. También son adecuados los monómeros insaturados que contienen un grupo ciano tales como los que tienen la fórmula II:



- 30 donde R es H o $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y n es de 1 a 4 átomos de carbono. Otros ejemplos de monómeros de nitrilo insaturados incluyen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 4-pentenitrilo, 3-metil-4-pentenitrilo, 5-hexenenitrilo, 4-vinil-benzonitrilo, 4-alil-benzonitrilo, 4-vinil-ciclohexanocarbonitrilo, 4-cianociclohexeno. También pueden usarse mezclas de los nitrilos insaturados. Se prefieren acrilonitrilo y metacrilonitrilo. En algunas realizaciones, los monómeros de nitrilo insaturados polymerizados normalmente pueden comprender no más de aproximadamente el 60 % en peso, más normalmente no más del 20 %, 15 % en peso, 10 % en peso, 5 % en peso o 3 % en peso del copolímero.

- Los "monómeros estirénicos" útiles en la preparación del/los polímero/s hidrófilo/s de esta invención pueden definirse como monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono en la posición alfa a un anillo aromático. Para el fin de esta divulgación no se considerará que los monómeros estirénicos son olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas ni monómeros etilénicamente insaturados con grupos que retiran electrones. No obstante los monómeros estirénicos pueden incluirse como comonómero/s en la fabricación de los copolímeros de esta invención. Los ejemplos de monómeros estirénicos adecuados incluyen estireno, alfa-metilestireno, butilestireno terciario, orto, meta y para-metilestireno, orto-, meta- y para-etilestireno, o-metil-p-isopropilestireno, p-cloroestireno, p-bromoestireno, o,p-dicloroestireno, o,p-dibromoestireno, orto-, meta- y para-metoxiestireno, indeno y sus derivados, vinilnaftaleno, diversos vinil(alquil-naftalenos) y vinil(halonaftalenos) y mezclas de los mismos, acenaftileno, difeniletieno y vinil antraceno. También pueden usarse mezclas de monómeros estirénicos. Se prefieren estireno y alfa-metilestireno. En algunas realizaciones donde las unidades de repetición de monómeros de tipo estireno son indeseables, los monómeros estirénicos polymerizados normalmente pueden comprender no más de aproximadamente el 80 %, 60 % en peso, 40 % en peso, 20 % en peso, 10 % en peso, o 5 % en peso del copolímero.

- Los monómeros de ésteres de vinilo derivados de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 100, más normalmente de 1 a 50 o de 1 a 25, átomos de carbono también pueden ser útiles en la preparación del polímero de vinilo de la presente invención. Los ejemplos de dichos monómeros de ésteres de vinilo incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, pelargonato de vinilo, caproato de vinilo, neo ésteres de alcohol vinílico, laurato de vinilo, versatato de vinilo y similares, así como mezclas de los mismos. Los monómeros de ésteres de vinilo polymerizados normalmente pueden comprender de 0 % en peso a 99,5 % en peso del polímero de vinilo de la presente invención.

Los éteres de vinilo pueden ser útiles en la preparación del copolímero de la presente invención. Los ejemplos de éteres de vinilo incluyen metil-, etil-, butil-, iso-butil vinil éteres y similares. En una realización, los monómeros de éteres de vinilo polimerizados normalmente pueden comprender de 0 % en peso a 60 % en peso, preferentemente de 0 % en peso a 50 % en peso, del polímero de vinilo de la presente invención.

5 Los monómeros de dieno conjugado que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, y preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, también pueden ser útiles en la preparación del polímero de la presente invención. Los ejemplos de tales monómeros de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, pentadieno, y similares, así como mezclas de los mismos. Se prefiere butadieno. Como se ha expresado anteriormente, los monómeros de dieno contribuyen a la
10 sensibilidad a la luz UV y posiblemente aceleran la degradación del polímero bajo la luz UV. Por lo tanto, en algunas realizaciones donde la luz UV estará presente, los copolímeros tienen menos del 50, más deseablemente menos del 30, más deseablemente menos del 10 o 20, y preferentemente menos del 5 % en peso de unidades de repetición de monómeros de dieno.

15 Los monómeros de olefinas fuera de la definición de olefinas alifáticas etilénicamente insaturadas que contienen de 4 a 30 átomos de carbono también pueden ser útiles en la preparación del polímero de vinilo de la presente invención. Los ejemplos de tales olefinas incluyen etileno y propileno, así como mezclas de los mismos. También pueden usarse olefinas cíclicas tal como vinil ciclohexano, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclooctadieno, norborneno, norbornadieno, pineno y similares. En una realización, normalmente el copolímero puede estar comprendido del 0 o
20 1 % en peso al 50 % en peso, del 0 o 1 % en peso al 20 o 30 % en peso, o del 0 % en peso al 5 o 10 % en peso, de unidades de repetición de monómeros de olefinas de etileno, propileno o cíclicas.

Los monómeros etilénicamente insaturados que comprenden flúor, cloro, bromo y yodo pueden ser útiles en la preparación del copolímero de la presente invención. Pueden contener de 2 a 100 átomos de carbono y al menos un
25 átomo de halógeno. Los ejemplos de tales monómeros incluyen fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, monómeros (met)acrílicos y estirénicos halogenados, cloruro de alilo, así como mezclas de los mismos. A veces los monómeros halogenados o sus unidades de repetición son sensibles a la degradación catalizada por los ácidos de Lewis o de Brönsted. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el copolímero de esta invención comprenderá menos del 50 % en peso, más deseablemente menos del 20 o 30 %
30 en peso y de manera más deseable todavía menos del 5 o 10 % en peso de unidades de repetición halogenadas de estos monómeros.

Monómero polar e hidrófilo. Otro grupo de monómeros que son útiles en la preparación de los copolímeros de la presente invención son los monómeros polares tales como (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilamidas y
35 (met)acrilamidas sustituidas, estireno sulfonato de sodio y de vinil sulfonato de sodio, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil caprolactama, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de (4-hidroximetilciclohexil)-metilo, acroleína, (met)acrilamida de diacetona, 1-(2-((2-hidroxi-3-(2-propenilo)propil)amino)etil)-2-imidazolidinona, N-metilol (met)acrilamida, fosfato de dialilo, Sipomer® WAM, WAM II (de Rhodia) y otros monómeros que contienen urido, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminopropil
40 (met)acrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, acrilamido (ácido 2-metil propano sulfónico) y ácido vinil fosfónico. También pueden usarse mezclas de monómeros polares.

Monómeros y componentes hidrófilos. Los componentes hidrófilos (es decir, monómeros, agentes de transferencia de cadena, iniciadores) tienen al menos un grupo hidrófilo, iónico o potencialmente iónico que opcionalmente se
45 incluye en el copolímero para ayudar a la dispersión del polímero, mejorando así la estabilidad de las dispersiones así realizadas. Normalmente, esto se hace incorporando un compuesto que tiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede hacerse hidrófilo (por ejemplo, mediante modificaciones químicas tales como neutralización o desbloqueo) en la cadena del polímero. Estos compuestos pueden ser de una naturaleza no-iónica, aniónica,
50 catiónica o zwitteriónica o la combinación de los mismos.

Por ejemplo, pueden incorporarse grupos aniónicos tales como carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato y fosfonato en el polímero en una forma inactiva y posteriormente activarse por un compuesto formador de sal, tales como
55 amoniaco, aminas orgánicas e hidróxidos de metales alcalinos. También pueden hacerse reaccionar otros compuestos hidrófilos en la cadena principal del polímero, incluyendo óxido de etileno hidrófilo lateral o terminal, las aminas orgánicas y poliamina/poliiminas descritas previamente como extensores de cadena para las unidades de poliuretanos, pirrolidona o ureido.

Los compuestos hidrófilos de interés particular son los que pueden incorporar grupos ácidos en el polímero tales como monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo ácido carboxílico, y preferentemente
60 uno o dos grupos ácido carboxílico. Los ejemplos de tales monómeros incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinil acético, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estireno sulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, sales de metales alcalinos de los ácidos anteriores y sales de amina o amonio de los mismos tales como alil sulfonato de sodio, 1-aliloxi-2-hidroxipropano sulfonato de sodio (COPS 1), 2-acrilamido-2-metil propano sulfonato (AMPS) , dodecil alil sulfosuccinato de sodio (TREM-LF40), metalil sulfonato de sodio, estireno sulfonato
65

de sodio, vinil sulfonato de sodio, vinil fosfonato de sodio, sulfoetil metacrilato de sodio.

Los monómeros de ácidos fuertes también son deseables en el copolímero. Los ejemplos de monómeros de ácidos fuertes etilénicamente insaturados útiles de acuerdo con la invención incluyen, pero sin limitación, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroxipropano sulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido alquil alil sulfosuccínico, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilatos de fosfoalquilo tales como metacrilato de fosfoetilo (éster fosfato de 2-hidroxetil metacrilato), acrilato de fosfoetilo, (met)acrilato de fosfopropilo, (met)acrilato de fosfobutilo, éster fosfato de (met)acrilato de polietilenglicol, éster fosfato de (met)acrilato de polipropilenglicol, crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo, ácido vinil fosfónico (VPA) y fosfato de alilo. También son útiles las sales de estos monómeros de ácidos fuertes insaturados. También son útiles los diésteres y mezclas de monoésteres y diésteres de los ácidos fuertes de fosfato. El término "(met)acrilato" y similares, tal como se utiliza a lo largo del documento significa o bien un acrilato, o un metacrilato, o mezclas de ambos. En una realización preferida, el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado es un monómero que contiene fósforo, y especialmente un éster fosfato insaturado tal como metacrilato de fosfoetilo (éster fosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo).

Compuestos/monómeros que tienen al menos un grupo funcional reticulable. Si se desea, también pueden incorporarse compuestos que tienen al menos un grupo funcional reticulable en los polímeros de vinilo de la presente invención. Los ejemplos de tales compuestos incluyen N-metilol acrilamida (NMA), acrilamida de diacetona (DAAM), metacrilato de acetoacetoxi etilo (AAEM), compuestos que contienen epoxi, compuestos que contienen -OH, compuestos que contienen -COOH, compuestos que contienen isocianato (TMI), compuestos que contienen mercaptano, compuestos que contienen insaturación olefínica y similares. También pueden usarse mezclas.

Después de la polimerización de la olefina alifática etilénicamente insaturada con al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones, a menudo es deseable reducir el contenido orgánico volátil (VOC) del producto de polimerización de modo que los productos aguas abajo de la dispersión de polímero puedan formularse para ser compatibles con diversas limitaciones de componentes orgánicos volátiles impuestas por los gobiernos regionales. Por VOC, de acuerdo con la presente invención, se entiende la suma de los monómeros residuales y compuestos orgánicos volátiles adicionales (por ejemplo, diluyentes y productos de degradación) que se determinan por el método de cromatografía de gases. Mientras que el VOC puede tener una definición diferente por los diferentes grupos, una definición preferida de la European Union Directive 2004/42/CE para las emisiones de VOC del barniz define VOC como un compuesto orgánico que tiene un punto de ebullición inicial de menos de o igual a 250 °C medido a una presión atmosférica convencional de 101,3 kPa. Como se define a continuación; de manera más precisa el VOC total de acuerdo con la presente invención es deseablemente menor de 600, 500, 200, 100, 20, o 10 ppm y en particular los monómeros, que son sustancias a veces perjudiciales toxicológicamente, menor de 500, 200, 100, 50, 20, o 10 ppm. Un bajo VOC es normalmente de menos de 500 ppm, más preferentemente de menos de 250 ppm y el más preferentemente de menos de 50 ppm. Existen métodos o tecnologías comerciales para la retirada de orgánicos volátiles y monómeros residuales tales como arrastre de vapor, coagulación y lavado o secado, etc. La retirada de los compuestos orgánicos volátiles poco después de la polimerización también evita requisitos de transporte y almacenamiento más restrictivos que podrían requerirse si están presentes más cantidades significativas de orgánicos volátiles y potencialmente inflamables en el espacio de cabeza de los recipientes, tanques, camiones, etc., parcialmente llenos.

Otros aditivos para el polímero. Pueden usarse otros aditivos bien conocidos por los expertos en la materia en combinación con el copolímero. Tales aditivos incluyen estabilizadores, antiespumantes, antioxidantes (por ejemplo, Irganox™ 1010), absorbentes de UV, activadores, agentes de curado, estabilizadores tales como carbodiimida, colorantes, agentes neutralizantes, espesantes, plastificantes no reactivos y reactivos, agentes de coalescencia tales como di(propilenglicol) metil éter (DPM) y PM acetato, ceras, agentes de deslizamiento y de liberación, agentes antimicrobianos, tensioactivos tales como tensioactivos iónicos y no iónicos (por ejemplo, Pluronic™ F68-LF, IGEPAL™ CO630) y tensioactivos de silicona, metales, sales y antiozonantes.

Mezclas con otros polímeros y dispersiones de polímeros. Los polímeros de esta invención pueden combinarse con polímeros y dispersiones de polímeros comerciales mediante métodos bien conocidos por los expertos en la materia.

El polímero puede aplicarse como dispersión en un medio para formar un recubrimiento, adhesivo, sellante, etc. Puede aplicarse mediante cepillado, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización, laminación, etc. Puede contener ingredientes convencionales tales como disolventes, plastificantes, pigmentos, colorantes, cargas, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, modificadores de la reología, aditivos de estabilización al calor y a la radiación, antiespumantes, agentes de nivelación, agentes anti-formación de cráteres, cargas, inhibidores de sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, retardantes de llama, etc. Puede contener otras especies poliméricas tales como polímeros adicionales en las formas de mezcla, o cadenas de interpenetración.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 0 a 100 o 150 °C, preferentemente de 5 a 95 °C y más preferentemente de 10 a 90 °C. En una realización, la presión del reactor tras la carga de los monómeros y durante la polimerización es de presión atmosférica (aproximadamente 1 atmósfera) a 10 atmósferas, de manera más deseable de atmosférica a 2 o 3 atmósferas. En una realización, es deseable que un recipiente de polimerización de acrilato convencionalmente equipado diseñado para su uso a 1 o 2 atmósferas pueda usarse de modo que los

costes de los equipos no sean una disuasión para el uso de esta tecnología.

En una realización, de manera deseable el pH de los medios de polimerización sería de 1 a 10, más deseablemente de aproximadamente 1 a 7, más deseablemente de 2 a 5. En una realización, los emulsionantes/dispersantes/moléculas activas de superficie, en la medida necesaria, se elegirían de manera que realizarán cualquier función necesaria al pH deseado o seleccionado. De acuerdo con la presente invención los medios de polimerización contienen al menos un 20 % en peso de agua basado en los medios y cualquier fase dispersada en los mismos. Los disolventes orgánicos (tanto polares como no polares) pueden estar presentes pero en general no son necesarios. En una realización, los medios de polimerización son deseablemente de 20 a 30, 50, 70, 80, 90 o 99 % en peso de agua basado en los medios continuos/medios acuosos y cualquier fase dispersada en estos, por ejemplo, monómeros, tensioactivos, iniciadores, agentes de transferencia de cadena, ácido de Lewis o de Brønsted o copolímeros. El agua, en la medida actual, puede ser de cualquier fuente, por ejemplo, agua desionizada, destilada, o de ciudad.

En una realización, los copolímeros de este proceso tienen deseablemente un peso molecular promedio en número en exceso de 2.000; más deseablemente en exceso de 3.000 o 5.000; y en otras realizaciones deseablemente en exceso de 10.000; 25.000; 50.000; o 100.000 gramos por mol. Los pesos moleculares como se indica se determinarán por análisis por GPC usando patrones de poliestireno. Los pesos moleculares de aproximadamente 25.000 y superiores a menudo son típicos de la polimerización en emulsión. Normalmente, el peso molecular promedio en peso de muchos polímeros y mecanismo de polimerización serán de aproximadamente el doble del peso molecular promedio en número. En una realización, deseablemente estos copolímeros tendrán un peso molecular promedio en peso en exceso de 4.000; más deseablemente en exceso de 6.000 o 10.000; y en otras realizaciones deseablemente en exceso de 20.000; 50.000; 100.000; o 200.000 gramos por mol. Estos pesos moleculares pueden reivindicarse en combinación con mecanismos de polimerización en emulsión.

El mecanismo de polimerización puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica (por ejemplo, dispersión, emulsión, a granel, solución, etc.). En una realización, es deseable para facilitar la manipulación del polímero que el copolímero final (por ejemplo, en medios acuosos) sea una dispersión que pueda bombearse y manipularse como un líquido. Es deseable que el tamaño de partícula promedio en número esté por debajo de 5 micrómetros, más deseable por debajo de 1 micrómetro, y en algunas realizaciones menos de 800, menos de 500; menos de 300, o menos de 200 nanómetros de diámetro. Los tamaños de partículas de menos de 500 nanómetros y por debajo son típicos de la polimerización en emulsión y pueden reivindicarse en combinación con un mecanismo de polimerización de tipo en emulsión.

Normalmente, se quiere tanto co-monómeros como los co-monómeros opcionales para unirse químicamente en la misma cadena de polímero, a menos que se quiera una red de polímero interpenetrante de dos polímeros separados. Los copolímeros pueden tener monómeros insertados aleatoriamente, inserción alternante de monómeros, inserción en bloque de unidades de repetición de un único monómero, etc. A medida que se pasa de inserción en bloque a aleatoria a inserción perfectamente alternante, aumenta el porcentaje de cualquier primer tipo de unidad de repetición adyacente a otro tipo de unidad de repetición. En una realización, el al menos 5, 10, 15 o 20 por ciento en peso deseable del copolímero es la suma de a) unidades de repetición de dicha olefina etilénicamente insaturada unida covalentemente a al menos una unidad de repetición de dicho monómero etilénicamente insaturado con un grupo que retira electrones (o grupo carbonilo o que contiene nitrógeno) con b) unidades de repetición de dicho monómero etilénicamente insaturado con un grupo que retira electrones unido covalentemente a al menos una unidad de repetición derivada de dicha olefina alifática etilénicamente insaturada. En una realización, deseablemente al menos el 5, 10, 15 o 20 por ciento en peso de las unidades de repetición de dicho monómero etilénicamente insaturado con un grupo que retira electrones se unen covalentemente a al menos una unidad de repetición de dicha olefina etilénicamente insaturada. Del mismo modo, en una realización, deseablemente al menos el 5, 10, 15 o 20 por ciento en peso de las unidades de repetición de dicha olefina etilénicamente insaturada se unen covalentemente a unidades de repetición de dicho monómero etilénicamente insaturado con grupos que retiran electrones.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el mecanismo mediante el que esta copolimerización se lleva a cabo se postula por implicar la formación secuencial de grupos terminales pobres en electrones y ricos en electrones en el polímero en crecimiento que resulta de la adición alternante de olefina y acrilato.

Una característica única de muchos de los ejemplos en esta invención es que generalmente en el análisis por RNM de los polímeros de este proceso, existen en el copolímero secuencias alternantes de la a) olefina alifática etilénicamente insaturada con 4-30 átomos de carbono con el b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones (de manera alternativa se define en algunas reivindicaciones como un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno), a menudo junto con secuencias o bloques del monómero b). La presencia tanto de secuencias alternantes de los dos tipos de monómeros como de bloques de homopolímero dentro del mismo producto de reacción parece única. En una realización, es deseable que al menos el 2, 5, 10, o 20 por ciento en moles de todas las unidades de repetición en el copolímero sean la suma de dicha a) olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 o 5 a 30 átomos de carbono unida covalentemente a al menos uno de dicho b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones (de manera alternativa se define en algunas reivindicaciones como un monómero etilénicamente

insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno) combinado con dicho b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones (de manera alternativa se define en algunas reivindicaciones como un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno) unido covalentemente a al menos una de dicha a) olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 o 5 a 30 átomos de carbono. De manera alternativa, en otra realización (o en combinación con las limitaciones anteriores que caracterizan dicha secuencia alternante), al menos el 2, 5, 10, o 20 por ciento en moles de todas las unidades de repetición en el copolímero son la suma de dicho b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones (de manera alternativa se define en algunas reivindicaciones como un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno) unido covalentemente a unidades de repetición de monómeros aparte de dicha a) olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 o 5 a 30 átomos de carbono (por ejemplo, los copolímeros tienen la cantidad especificada de bloques de dicho b) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones (de manera alternativa se define en algunas reivindicaciones como un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo carbonilo o nitrógeno) no alternante con dicha a) olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 o 5 a 30 átomos de carbono.

El producto copolímero puede usarse en los plásticos de OEM (fabricantes de equipos originales) incluyendo las electrónicas de automoción y de consumo; recubrimientos resistentes a la intemperie para la construcción y la industria de la construcción, recubrimientos textiles para accesorios del hogar y del automóvil, tintas de impresión y cebadores para el envasado flexible. Puede usarse como una dispersión en medios acuosos o precipitarse para aislar el polímero (por ejemplo, como un polvo seco, polímero a granel, o lodo) y usarse como un aditivo, modificador de impacto, etc. para otros plásticos. Es particularmente útil en aplicaciones que requieren un carácter hidrófobo adicional en recubrimientos, imprimaciones, tintas, compatibilizadores, adhesivos, sellantes, masillas, recubrimientos textiles y materiales compuestos. Los copolímeros pueden usarse en el cuidado personal, formulaciones farmacéuticas o farmacológicamente activas para cambiar la sensación, viscosidad, carácter superficial, mecanismo de liberación, etc. de tales formulaciones.

Ejemplos

Productos químicos usados en los ejemplos

Ejemplo comparativo 1: Polimerización en emulsión básica sin DIB ni catalizador.

Tabla 1. Reactivos para las tablas posteriores

	Nombre CMP	Nombre químico	Fuente
1	Rhodaplex EST-30		Rhodia
2	Metacrilato de metilo	MMA	JT Baker
3	Acrilato de butilo	Ba	
4	Ácido metacrílico	MAA	Aldrich

Fin: preparar un polímero en emulsión de látex. Preparación:

1. Preparación de la pre-emulsión de monómero:

- Se añadieron 0,51 g de bicarbonato de sodio a un matraz seguido de 51 g de agua y 1,7 g de EST-30. La mezcla se mezcló con una espátula hasta ser homogénea y después se añadió a un embudo de adición equipado con un agitador de hélice con un eje de agitación de vidrio y una pala de teflón en forma de media luna.
- Se añadieron los tres monómeros de MMA, BA y MAA al embudo de adición mientras se mezclaba después de cada adición. Se formó una emulsión blanca lechosa.
- La emulsión se agitó continuamente para mantener la emulsión.

2. Carga inicial del reactor

- Se añadieron 0,17 g de bicarbonato de sodio a un matraz seguido de 110,5 g de agua y 1,7 g de EST-30. La mezcla se mezcló con una espátula hasta ser homogénea y después se añadió a un matraz de 1 l de 4 cuellos.
- El matraz se equipó con un agitador de hélice con un eje de agitación de vidrio y una pala de teflón en forma de media luna, un termopar, un condensador y una entrada de N₂.
- La velocidad de agitación se fijó a 200 rpm.

3. Reacción

- Los contenidos del reactor se calentaron a 78 °C.
- Se preparó la solución de iniciador I (0,17 g de persulfato de sodio y 3,4 g de agua) y se añadió todo a la vez al reactor.

c. La pre-emulsión de monómero se añadió al matraz durante 3 horas a través del embudo de adición.

d. 45 minutos después de que comenzara la adición de la pre-emulsión de monómero, se inició la adición de la solución de iniciador II (0,51 g de persulfato de sodio y 17 g de agua). La solución de iniciador II se añadió durante 3 horas usando un embudo de adición.

5 e. Tras completar la pre-emulsión del monómero, el embudo de adición se enjuagó con 8,5 g de agua (en tres partes).

f. Tras la finalización de la solución de iniciador II, la reacción se mantuvo a 78 °C durante 1,5 horas después se enfrió.

10 g. El líquido de reacción blanco lechoso se filtró a través de una almohadilla de tela. Se recogieron 341,81 g de líquido blanco lechoso filtrado (producto). Una pequeña cantidad (1,57 g) de sólidos blancos se pegaron al eje de agitación, termopar, y matraz.

Ejemplo comparativo 2: Polimerización en emulsión básica con DIB (diisobutileno) y sin catalizador.

15 El procedimiento para este experimento era el mismo que para el Ejemplo comparativo 1 excepto que se añadieron 34,69 g de DIB al reactor y la carga de BA se redujo a 39,70 g (véanse las formulaciones en la Tabla 2).

Ejemplo 3: Polimerización en emulsión con DIB y el catalizador Amberlyst 35.

20 El procedimiento para este experimento era el mismo que para el Ejemplo comparativo 2 excepto que se añadieron 30 g de Amberlyst 35 húmedo (50 % en peso de agua) (véanse las formulaciones en la Tabla 2).

Tabla 2: Formulaciones del polímero en emulsión

	Ejemplo	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 3
Premezcla de monómero	Agua	51,00	51,00	51,00
	Rodapex EST-30	1,70	1,70	1,70
	Bicarbonato de sodio	0,51	0,51	0,51
	MMA	88,4	88,4	88,4
	BA	79,39	39,70	39,70
	MAA	2,21	2,21	2,21
	Agua de enjuague	8,50	8,50	8,50
Carga del reactor	Agua	110,50	110,50	110,50
	Bicarbonato de sodio	0,17	0,17	0,17
	Rodapex EST-30	1,70	1,70	1,70
	Diisobutileno (DIB)		34,69	34,69
	Amberlyst 35			15,00
Iniciador I	Agua	3,40	3,40	3,40
	Persulfato de sodio	0,17	0,17	0,17
Iniciador II	Agua	17,00	17,00	18,00
	Persulfato de sodio	0,51	0,51	0,51
	Rendimiento	341,80	347,01	272,96
	Sólidos (húmedos)	1,57		32,00
	Rendimiento teórico (menos catalizador sólido)	365,16	360,16	361,16
	% Rendimiento	93,6	96,3	75,6
	Apariencia del producto	blanco lechoso	azul pálido lechoso	blanco lechoso
	% Sólidos experimental	46,00	36,75	40,50
	% Sólidos teórico	47,20	46,50	46,50
	% Sólidos sin incorporar DIB	47,20	36,80	36,80
	Apariencia de la película seca	claro	claro	dorado pálido claro
GC del Látex	MMA (ppm)	368	18136	883
	BA (ppm)	0	27957	777
	DIB (ppm)	0	80243	55615
	% de DIB	0,00	8,02	5,56
	% de DIB cargado	0	9,60	9,60
	Tg, C (mayor) por DSC	24	64	54

Comparando el % de sólidos y los resultados de la cromatografía gases para los Ejemplos 2 y 3 en la Tabla 2, se produjo un % más alto de sólidos y más conversión del DIB cuando se usó Amberlyst 35.

- 5 Comparando los datos de DSC, el Ejemplo 3 tiene una Tg más baja comparada con el Ejemplo 2. Esto es consistente con la incorporación de DIB ya que se espera que la incorporación de DIB diera lugar a películas de polímero "más suaves".

Tabla 3: Formulaciones del polímero en emulsión

	Ejemplo	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*
Premezcla de monómero	Agua	33,22	33,00
	Rodapex EST-30	1,10	1,12
	Bicarbonato de sodio	0,33	0,33
	MMA	0	0
	BA	108,46	107,80
	MAA	1,43	1,30
	Agua de enjuague	8,05	8,05
Carga del reactor	Agua	160,58	160,54
	Bicarbonato de sodio	0,17	0,18
	Rodapex EST-30	0,87	0,86
	Igepal CO-850	0,87	0,86
	Aerosol OT-75	0,86	0,87
	Diisobutileno (DIB)	33,7	0
Iniciador I	Agua	3,48	3,42
	Persulfato de sodio	0,18	0,18
Iniciador II	Agua	19,11	18,04
	Persulfato de sodio	0,53	0,51
	Rendimiento	356,60	328,30
	Sólidos (húmedos)	1,07	2,01
	Rendimiento teórico (menos catalizador sólido)	373,49	337,32
	% Rendimiento	92,8	93,4
	Apariencia del producto	blanco lechoso	blanco lechoso
	% Sólidos experimental	34,90	33,10
	% Sólidos teórico	39,50	33,40
	% Sólidos sin incorporar DIB	30,40	33,40
	Apariencia de la película seca	claro	claro
GC del Látex	BA (ppm)	5045	7470
	DIB (ppm)	7494	0
	% de DIB	0,75	0
	% de DIB cargado	9,02	0

*no según la presente invención

- 10 Tabla 4. Otros experimentos de polimerización similares usando diferentes ácidos de Lewis o de Brönsted donde el análisis del % de sólidos indicó la incorporación de DIB (diisobutileno).

Ejemplo	Catalizador	% sólidos experimental	% sólidos teórico	% sólidos sin incorporar DIB
Ejemplo 6	Naftenato de hierro	22,30	25,36	20,19
Ejemplo 7	Amberlyst 35 seco	22,30	25,36	20,19
Ejemplo 8	Amberlyst 35 seco	21,33	25,36	20,19
Ejemplo 9	Triflato de escandio	21,33	25,36	20,19
Ejemplo 10	Amberlyst 35 seco	21,00	24,44	19,49
Ejemplo 11*	AMPS	24,00	27,10	22,02
Ejemplo 12	Amberlyst 35 seco	31,80	29,38	43,60

*no según la presente invención

El AMPS es la sal sódica o el ácido de la acrilamida (ácido 2-metilpropanosulfónico) disponible de Lubrizol Advanced Materials, Inc. en Cleveland, Ohio.

- 15 Las muestras de recubrimientos de los Ejemplos 4 (con DIB) y el Ejemplo 5 (sin DIB) de la Tabla 3 se ensayaron para ver si la presencia de DIB en el polímero promovía la adhesión a una variedad sustratos de olefina

termoplástica (TPO), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), y de polipropileno (PP). El ensayo de pelado propiamente dicho se hizo tirando durante 5 segundos a una velocidad de 1,69 centímetro/segundo (40 pulgadas/min) con un ensayador de resbalado/pelado IMASS TL-2200. Debido a la baja energía superficial de los sustratos de TPO, PP y PE, las películas de látex líquidas (de los Ejemplos 4 y 5) se deslizarán sobre los sustratos durante el proceso de secado de la película. El método de la estopilla es una buena manera de evitar que el polímero se deslice durante la formación de la película. Los polímeros de látex se ensayaron tal como existían sin añadir ningunos polímeros, pigmentos, dispersantes, etc. No existe una necesidad de añadir tensioactivos adicionales para ayudar a extender la película. Se colocaron cuatro capas de estopillas (2,54 cm x 25,4 cm)(1" x 10") en los ensayos de diversos sustratos de (7,62 cm x 15,24 cm)(3" x 6"), y la tela se saturó con el polímero de látex (aproximadamente 5 gramos). Los polímeros de látex se secaron 7 días antes de que se ejecutaran los ensayos de pelado. Los resultados se presentan en las Tablas 5a a 5e.

Tablas 5 (sustratos a-e). Ensayo de resistencia al pelado - Tras 1 semana (películas secas)		
Sustrato 5a: TPO-Solvax DEXFLEX D161-LC-3 55031A (lote 1318413)		
	Ejemplo de Látex 4*, con DIB	Ejemplo de Látex 5*, sin DIB
Resistencia al pelado	1416	75,4
Resistencia al pelado máxima	1909,4	174,4
Resistencia al pelado estática	1368,5	131,4
Sustrato 5b: TPO-Solvax Sequel 2330 código 54881 TR (lote 2350711)		
	Ejemplo de Látex 4*, con DIB	Ejemplo de Látex 5*, sin DIB
Resistencia al pelado	1331,8	109,7
Resistencia al pelado máxima	1841,9	214,6
Resistencia al pelado estática	1155,2	167,4
Sustrato 5c: HDPE-Dow DMDA 8097NAT (lote SD0844Q72G)		
	Ejemplo de Látex 4*, con DIB	Ejemplo de Látex 5*, sin DIB
Resistencia al pelado	525	79,7
Resistencia al pelado máxima	680	129,8
Resistencia al pelado estática	715,8	85,2
Sustrato 5d: LDPE-Dow PE722NT (lote SC01015151)		
	Ejemplo de Látex 4*, con DIB	Ejemplo de Látex 5*, sin DIB
Resistencia al pelado	591,9	56,6
Resistencia al pelado máxima	602,8	112,1
Resistencia al pelado estática	619,1	67,1
Sustrato 5e: PP-A. Schulman Polyfort 1948HU315 (lote A0143342)		
	Ejemplo de Látex 4*, con DIB	Ejemplo de Látex 5*, sin DIB
Resistencia al pelado	1474,1	214,8
Resistencia al pelado máxima	1683,3	307,4
Resistencia al pelado estática	1496,4	250,2
*no según la presente invención		

Aunque la invención se ha explicado en relación a sus realizaciones preferidas, ha de entenderse que diversas modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la materia tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, ha de entenderse que la invención divulgada en el presente documento se destina a cubrir tales modificaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntadas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la copolimerización de una olefina alifática etilénicamente insaturada con un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo que retira electrones en un copolímero que comprende:
 - a) la copolimerización por radicales libres en un medio acuoso que contiene al menos un 20 % en peso de agua, basado en el medio y cualquier fase dispersada en el mismo, al menos un monómero de olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 a 30 átomos de carbono de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$, donde R' es un alquilo C_1 a C_{28} lineal o ramificado que puede ser lineal, ramificado o cíclico y R'' es hidrógeno o un alquilo ramificado tal como se describe para R' con la condición de que R' y R'' juntos no tengan más de 28 átomos de carbono con al menos un monómero que contiene un grupo que retira electrones utilizando un ácido de Lewis o un ácido de Brönsted sólido para aumentar la tasa de incorporación de dicha olefina en dicho copolímero.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde las unidades poliméricas de dichos al menos unos monómeros de olefina alifática etilénicamente insaturada con 4 a 30 átomos de carbono comprenden al menos un 10 % en peso del polímero resultante.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde al menos un 10 % en peso de dichos al menos unos monómeros de olefina etilénicamente insaturada que se co-polimerizan se unen covalentemente a una unidad polimérica de un monómero de acrilato en dicho copolímero.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un 50 % en peso de dichos al menos unos monómeros de olefina alifática etilénicamente insaturada son monómeros de olefina alifática etilénicamente insaturada que tienen de 6 a 15 átomos de carbono.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho copolímero **se caracteriza por** un peso molecular promedio en número en exceso de 10.000 gramos/mol como se determina mediante GPC.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho copolímero se genera en la forma de una emulsión o dispersión estable de polímero en unos medios acuosos.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha emulsión o dispersión **se caracteriza por** un tamaño de partícula promedio en volumen de menos de 1000 nanómetros en diámetro.