

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 812**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/02** (2006.01)

**C08G 59/16** (2006.01)

**C08G 59/17** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2013 PCT/US2013/022670**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO2013112530**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2013 E 13703221 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2807207**

54 Título: **Composición prepolimérica autorreticulable dispersable en agua**

30 Prioridad:

**26.01.2012 US 201261590847 P**

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

**26.05.2017**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**PAJERSKI, ANTHONY D.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 613 812 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 prepolimérica autorreticulable dispersable en agua

**5 Campo de la invención**

Se divulgan prepolímeros que son copolimerizables con radicales libres con otros monómeros. Pueden formar polímeros que son autorreticulables. La autorreticulación se puede conseguir a través de una secuencia de reacciones donde se añade un resto que contiene hidrazina que puede reaccionar químicamente y unirse a un átomo de carbono de un carbonilo (de tipo aldehído o cetona) unido al prepolímero. El prepolímero puede hacerse dispersable en agua mediante la unión química aun anhídrido de una molécula de ácido dicarboxílico o policarboxílico a través de un enlace éster con los grupos hidroxilo colgantes en el prepolímero.

**Antecedentes de la invención**

Las dispersiones a base de agua se utilizan en la industria de los revestimientos para proporcionar sustratos con belleza estética, resistencia a los disolventes y productos químicos, resistencia al rayado y al desgaste, y resistencia a la abrasión. Tales dispersiones a base de agua se usan habitualmente para recubrir madera, albañilería, plástico, textil, y productos de metal, y también se pueden utilizar en composiciones de tinta de chorro de tinta. En los últimos años, las dispersiones a base de agua han ganado ventaja desde un punto de vista ambiental como sustitutos de composiciones de recubrimiento a base de aceite, ya que pueden formularse con un nivel bajo de compuestos orgánicos volátiles (COV) y están, preferiblemente, libres de compuestos orgánicos volátiles.

Las tendencias actuales en recubrimientos de altas prestaciones están dirigidas a tipos de polímeros respetuosos con el medio ambiente que contienen un alto contenido de materias primas a base de recursos renovables que pueden formar películas fusionadas con emisiones bajas o reducidas de compuestos orgánicos volátiles. Los recubrimientos de este tipo, en consecuencia, tienen un impacto ambiental reducido. Sin embargo, hoy en día los polímeros a base de agua que ofrecen emisiones reducidas de compuestos orgánicos volátiles durante la formación de la película se basan, normalmente, en materias primas derivadas del petróleo o carecen del rendimiento necesario en ciertas aplicaciones, tales como suelos de madera. Esto es particularmente cierto en el caso de composiciones de autorreticulación de un componente, que son más fáciles de usar debido a sus menores problemas de toxicidad y más respetuosos con el medio ambiente debido a que generan menos residuos en comparación con los sistemas de dos componentes más convencionales.

La patente de Estados Unidos 4.066.591 y la patente de Estados Unidos 4.147.679 divulgan la preparación de dispersiones de poliuretano a base de agua que contienen grupos funcionales insaturados capaces de experimentar reticulación autooxidativa.

La patente de Estados Unidos 4.598.121 divulga un método para preparar una dispersión acuosa de poliuretano, que comprende (a) preparar un prepolímero con grupos NCO libres mediante la reacción de un poliisocianato alifático o cicloalifático con un poliol, y un compuesto aniónico; (B) dispersar dicho prepolímero en agua; (C) hacer reaccionar dicho prepolímero dispersado en agua con una hidrazida diamino como agente de prolongación de la cadena; y (d) hacer reaccionar el prepolímero de la etapa (e) en dicha dispersión con formaldehído para efectuar la reticulación.

La patente de Estados Unidos 4.983.662 divulga una composición de recubrimiento autorreticulable acuosa que comprende una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y que tiene grupos funcionales de hidrazina (o hidrazona) y grupos funcionales carbonilo, dispuestos en su interior, para proporcionar una reacción de autorreticulación donde el polímero de poliuretano participa a través de la formación de azometina durante y/o después de la formación de la película.

La patente de Estados Unidos 5.141.983 divulga una tecnología de reticulación de cetona-hidrazida, donde la cetona, o el grupo carbonilo, reside en un polímero acrílico y un polímero de poliuretano contiene grupos funcionales hidrazida. La composición se obtiene mediante polimerización de los monómeros acrílicos en presencia de una dispersión acuosa de poliuretano.

La patente de Estados Unidos 5.571.861 y la patente de Estados Unidos 5.623.016 divulgan uno o más aglutinantes en dispersión acuosa de polímero autorreticulante que comprende polímeros híbridos de poliuretano-vinilo que contienen carbonilo y polihidrazidas y, además, si se desea, los aditivos convencionales son útiles en recubrimientos básicos, recubrimientos acuosos, adhesivos y tintas de impresión.

La patente de Estados Unidos 6.239.209 divulga composiciones acrílicas de uretano a base de agua que son autorreticulables en oxidación. En una realización, la composición contiene también autorreticulación de tipo cetona hidrazida, donde la cetona/carbonilo se introduce a través del acrílico y la funcionalidad hidrazida está contenida en el poliuretano junto con los grupos funcionales curables por oxidación insaturados.

La patente de Estados Unidos 6.576.702 divulga dispersiones de poliuretano a base de agua preparadas haciendo reaccionar (1) al menos un poliisocianato; (2) al menos un compuesto que contiene, hidrógeno activo, tal como un poliol o una poliamida; y (3) preferiblemente, también al menos un compuesto de mejora de la capacidad de dispersión en agua que tiene grupos de mejora de la dispersión en agua, con el fin de formar un prepolímero terminado en isocianato. Posteriormente, el prepolímero (1) se neutraliza opcionalmente mediante la reacción con al menos un agente neutralizante, (2) se dispersa en agua, y, después, (3) se extiende la cadena mediante la reacción con al menos uno de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de aproximadamente 2 o más grupos de amina primaria y/o secundaria, o combinaciones de los mismos. En la mezcla de reacción se introduce al menos un plastificante en cualquier momento durante la formación del prepolímero o antes de que el prepolímero se dispersa en agua. El plastificante reemplaza sustancial o completamente otros diluyentes o disolventes orgánicos. Se pueden usar varios tipos de plastificantes, incluyendo plastificantes reactivos.

La publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos n.º 2010/0330375 divulga dispersiones acuosas de poliuretano que se preparan a partir de prepolímeros de uretano que comprenden uno o más compuestos polihidroxilados de moléculas funcionales de cetona derivadas de un aceite natural epoxidado. La adición de un resto funcional de hidrazina a la dispersión de prepolímero puede proporcionar además un mecanismo de reticulación que da lugar a la formación de enlaces de azometina en el poliuretano resultante durante el secado. Cuando la molécula funcional de cetona deriva del ácido levulínico y aceite vegetal epoxidado, la dispersión de uretano resultante también se puede convertir en una dispersión híbrida de poliuretano-vinilo añadiendo y polimerizando uno o más monómeros de vinilo en el prepolímero de poliuretano o la dispersión de poliuretano. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2010/0330375, más específicamente, revela una dispersión acuosa de poliuretano que comprende al menos un poliol obtenido de la reacción de un aceite natural epoxidado con un ácido orgánico, donde el poliol se hace reaccionar con un poliisocianato para formar una parte del poliuretano. Las novedosas composiciones acuosas de poliuretano y composiciones de poliuretano-acrílico, reveladas por la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0330375, puede proporcionar una dispersión limpia de alta calidad (bajos niveles de sedimentos) que se autorreticula rápidamente a temperaturas ambiente o bajas. Además, son estables durante el almacenamiento, tienen una buena estabilidad de color y se pueden formular con un contenido bajo de componentes orgánicos volátiles bajo y usan cantidades significativas de materias primas renovables como bloques componentes.

El principal bloque componente de las dispersiones a base de agua de poliuretano y de uretano-acrílico, divulgadas en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0330375, es un poliol de policetona obtenido a partir de la reacción de ácido levulínico con aceites naturales funcionales epoxidados o epoxi, tales como aceite de soja epoxidado o aceite de linaza epoxidado. Estos aceites ofrecen la ventaja de ser productos agrícolas renovables. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2010/0330375 indica además que el aceite de verónica, que es un aceite de origen natural que contiene grupos funcionales epoxi, se puede utilizar como alternativa. Está bien documentado que el ácido levulínico es una materia prima renovable significativa que puede obtenerse a partir de biomasa en el denominado "proceso Biofine". Tanto el aceite de soja epoxidado como el aceite de linaza epoxidado están disponibles comercialmente y son ampliamente utilizados como plastificantes para cloruro de polivinilo. Además, puede actuar como secuestrante de ácido clorhídrico, que se libera cuando el cloruro de polivinilo se trata con calor. En cualquier caso, las composiciones de acrilato-poliuretano descritas en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2010/0330375 ofrecen una excelente combinación de características y se preparan usando una cantidad significativa de materias primas renovables como bloques componentes. Sin embargo, estas composiciones de poliuretano-acrilato son relativamente caras y se necesita una alternativa de bajo coste que ofrezca características de rendimiento similares y que deriven en gran medida de recursos renovables.

El documento WO 2009/105400 divulga el proceso para preparar poliol de policetona mediante la combinación de un aceite de soja epoxidado con ácido levulínico en presencia de un catalizador. El producto resultante es un aceite de triglicérido que tiene adyacentes al mismo grupos hidroxilo y grupos cetona.

El documento US 6.682.673 divulga el producto de reacción de epóxido de aceite de soja y un ácido acrílico. La divulgación se refiere a un material compuesto a base de fibras.

### Sumario de la invención

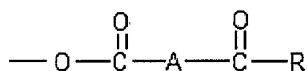
La presente invención se refiere a los siguientes puntos:

1. Una composición de prepolímero autorreticulable que está compuesta por al menos un aceite de triglicéridos que tiene adyacentes al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (3) restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido.

2. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 1, donde el aceite de triglicérido tiene grupos epoxi unidos a él.

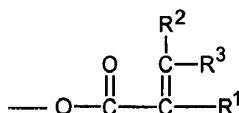
3. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 1, que comprende además un grupo ácido carboxílico libre o un grupo de ácido carboxílico ionizado.

4. El prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 1 a 3, donde los restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona son de la fórmula:

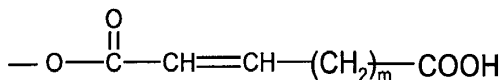


5 donde A representa un resto hidrocarbilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

10 5. El prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 1 a 4, donde los restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido, son de una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:



15 y



20 o son una mezcla de tales restos, donde m representa un número entero de 0 a 8 y donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representa átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y donde dicho prepolímero autorreticulable es dispersable en agua.

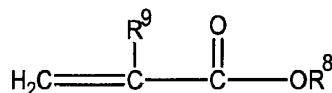
25 6. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 1 a 5, donde el prepolímero se copolimeriza con un monómero seleccionado de

(i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



30 donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

35 (ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



40 donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

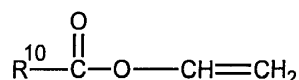
45 (iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;

(iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestirreno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;

50 (v) cloruro de vinilo;

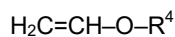
(vi) cloruro de vinilideno;

- (vii) butadieno;  
 (viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



5

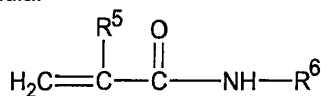
donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;  
 (ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



10

donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

(x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



15

donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y dimetilaminopropilmetacrilamida; y

20

(xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

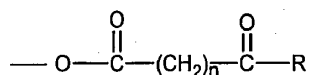
7. Una dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable que está constituida por agua y un aceite de triglicérido disperso que tiene unidos al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) grupos epoxi, (3) restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (4) restos que contienen al menos un grupo carboxilo o una sal del mismo.

25

8. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 7, donde el aceite de triglicérido tiene, adicionalmente, restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido unidos al mismo.

30

9. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 7 o el punto 8, donde los restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona son de la fórmula:

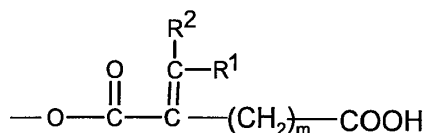
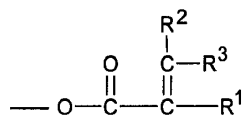


35

donde n representa un número entero de 1 a 8 y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

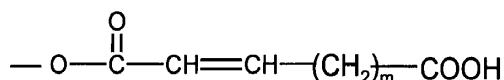
10. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 8 o el punto 9, donde los restos que contienen al menos un grupo vinilo, son de una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:

40



45

y



o son una mezcla de tales restos, donde m representa un número entero de 0 a 8 y donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

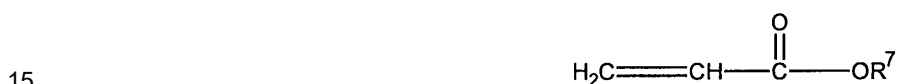
50

11. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 7 a 10, que comprende además monómero o monómeros adicionales polimerizables por radicales libres.

5 12. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en el punto 7, donde dicha dispersión está además compuesta por al menos un miembro sulfito o bisulfito seleccionado del grupo que consiste en sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito amónico, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de cinc, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, bisulfito amónico, bisulfito de calcio, bisulfito de magnesio y bisulfito de cinc.

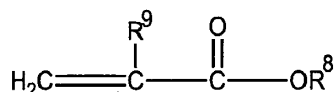
10 13. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 7 a 12, donde el prepolímero se copolimeriza con un monómero seleccionado de

(i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

20 (ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



25 donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;

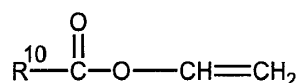
30 (iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestireno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;

(v) cloruro de vinilo;

(vi) cloruro de vinilideno;

(vii) butadieno;

40 (viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



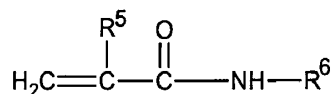
45 donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;

(ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

50 (x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

55 (xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y dimetilaminopropilmetacrilamida; y

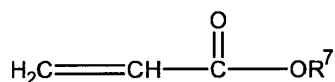
(xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

14. Un sustrato recubierto que está compuesto por un sustrato que tiene la dispersión de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de los puntos 7 a 13, sobre la superficie del mismo.

15. Un proceso para preparar una composición de prepolímero autorreticulable dispersable en agua que comprende hacer reaccionar (1) un aceite de triglicérido epoxidado con, (2) un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o un ácido carboxílico funcionalizado con aldehído formando un producto de reacción de aceite de triglicérido epoxidado con un grupo aldehído o grupo cetona pendiente, donde dicho proceso comprende además hacer reaccionar el aceite de triglicérido epoxidado con un ácido carboxílico funcionalizado con vinilo o que además comprende hacer reaccionar el producto de reacción de triglicérido epoxidado con el ácido carboxílico funcionalizado con vinilo y donde dicho proceso comprende además un agente dispersante de a) hacer reaccionar un anhídrido de un ácido dicarboxílico o policarboxílico con dicho producto de reacción de triglicérido epoxidado o b) añadir a dicho producto de reacción de aceite de triglicérido epoxidado un agente dispersante de un peso molecular inferior a 400 Dalton.

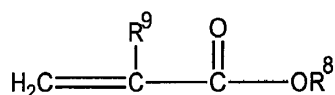
16. El procedimiento tal como se especifica en el punto 15, donde el prepolímero se copolimeriza adicionalmente con un monómero seleccionado de

(i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;

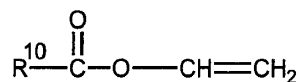
(iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestireno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;

(v) cloruro de vinilo;

(vi) cloruro de vinilideno;

(vii) butadieno;

(viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



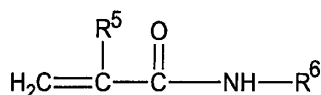
donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;

(ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

(x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y dimetilaminopropilmetacrilamida; y

(xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

17. La composición de prepolímero autorreticulable, dispersable en agua fabricada mediante el proceso, especificada en el punto 15 o el punto 16.

18. Una dispersión acuosa formada dispersando el prepolímero según se especifica en cualquiera de los puntos 1 a 6 en otro polímero a base de agua.

19. Una dispersión acuosa formada dispersando un prepolímero de poliuretano en la dispersión acuosa según se especifica en cualquiera de los puntos 7 a 13

La presente invención proporciona una ruta económica a recubrimientos poliméricos respetuosos con el medio ambiente con un contenido alto de materias primas procedentes de recursos renovables. Estos recubrimientos poliméricos también ofrecen características de rendimiento que son competitivas con los sistemas de recubrimiento convencionales. Los polímeros únicos, donde se basa la presente invención, son copolímeros de aceites de triglicéridos, tales como aceite de soja, aceite de linaza, o algún otro aceite natural, con un compuesto vinílico, tal como un acrilato o metacrilato, y un monómero aromático vinílico, tal como estireno. Los polímeros únicos no requieren diisocianatos o poliisocianatos, que no son biorrenovables, para construir su peso molecular, sino que, en su lugar, pueden hacerse reaccionar de forma radicalmente libre en polímeros que compiten en cuanto al rendimiento con uretanos e híbridos de uretano.

La estabilización de los coloides formados proviene principalmente de un aceite natural modificado y también pueden suplementarse con grupos estabilizantes de coloide de vinilo o de tensioactivos externos. Los copolímeros pueden tener un contenido alto de aceite natural o un contenido alto de vinilo, en función del uso final deseado. Además, se pueden incorporar diversas funcionalidades en las dispersiones de copolímero, ya sea a través del aceite natural y/o del componente vinílico, incluyendo la funcionalidad de autorreticulación.

La presente invención divulga más específicamente una composición de prepolímero autorreticulable dispersable en agua que está compuesta por al menos un aceite de triglicéridos que tiene adyacentes al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (3) restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido y (4) opcionalmente, grupos epoxi. En una realización de la presente invención, el resto que contiene al menos un grupo de vinilo y/o vinilo sustituido deriva de anhídrido maleico.

La invención sujeto también revela una dispersión acuosa de copolímero autorreticulable que está constituida por agua y un aceite de triglicérido que tiene unidos al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (3) restos que contienen al menos un grupo carboxilo o una sal del mismo y (4) opcionalmente, grupos epoxi. Dichas dispersiones acuosas de copolímeros autorreticulables pueden comprender además una base ionizante. En tales dispersiones acuosas de copolímeros autorreticulables, el aceite de triglicérido puede contener adicionalmente restos que tienen al menos un grupo de vinilo añadido al mismo.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la síntesis de un prepolímero (no funcionalizado sin embargo, para su capacidad de dispersión en agua) o macromonómero que utiliza un aceite de triglicérido epoxidado, tal como aceite de soja epoxidado, como material de partida. Esta reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar el aceite de triglicérido epoxidado con ácido (1) un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o un ácido carboxílico funcionalizado con aldehído y (2) opcionalmente, un ácido carboxílico funcionalizado con vinilo.

La Figura 2 ilustra la síntesis de un prepolímero autorreticulable dispersable en agua, que utiliza el prepolímero no dispersable de la presente invención, como se describe en la Figura 1, como material de partida. En esta reacción, el prepolímero no dispersable se hace reaccionar con un anhídrido para preparar un prepolímero dispersable en agua. Esta reacción puede llevarse a cabo usando una trietilamina, tal como trietilamina, tanto como catalizador como agente neutralizante. Los anhídridos preferidos para su uso son anhídrido maleico y anhídrido itacónico, en virtud de la facilidad de procesabilidad y proporcionar insaturación, tales como grupos de vinilo y/o vinilo sustituido. Esta reacción se puede llevar a cabo a una temperatura moderada, tal como una temperatura que es menor que 90 °C. A menudo es deseable llevar a cabo esta reacción en presencia de un diluyente, tal como acetona, metiletilcetona o un monómero de vinilo, para mantener una viscosidad fácil de trabajar. Es preferible utilizar un monómero de vinilo como diluyente en virtud del hecho de que, con el tiempo, se copolimeriza con el prepolímero y, en consecuencia, desempeña dos papeles importantes.



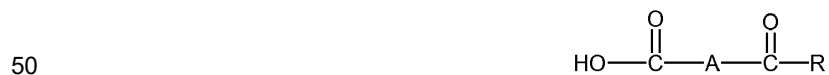
### Descripción detallada de la invención

Las composiciones de prepolímero autorreticulables dispersables en agua de la presente invención están compuestas por un aceite de triglicéridos que portador de (1) grupos hidroxilo, (2) restos, que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona, (3) restos, que contienen al menos un grupo de vinilo y/o de vinilo sustituido y (4) opcionalmente, grupos epoxi. El término grupo de vinilo se utiliza normalmente para definir un grupo con insaturación alfa-beta, donde los dos átomos de carbono de la insaturación alfa-beta han añadido conjuntamente a ellos tres átomos de hidrógeno. El solicitante define grupos de vinilo sustituidos como grupos derivados de anhídridos alifáticos insaturados de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, tales como anhídrido maleico o anhídrido itacónico y/o ácidos acrílicos sustituidos con alquilo C<sub>1-4</sub>. En una realización, los grupos de vinilo sustituidos derivan de la reacción de los anhídridos alifáticos insaturados o ácido dicarboxílico o policarboxílico directamente con un grupo hidroxilo unido directamente a un carbono del aceite de triglicéridos o a una funcionalidad epoxi que comprende un átomo de oxígeno y dos átomos de carbono del aceite de triglicérido. En esta realización, no hay enlaces de poliéter entre el aceite de triglicérido y los grupos de vinilo. En este contexto, el solicitante define vinilo sustituido como copolimerizable radicalmente libre con monómeros de vinilo, tal como cuando uno o más de los tres hidrógenos están sustituidos por grupos alquilo C<sub>1-4</sub> (tales como los derivados de ácido metacrílico) y/o grupos carboxílico o carboxílicos de alquilo C<sub>1-4</sub>, tal como los derivados de anhídrido maleico o anhídrido itacónico. Esta composición de prepolímero se prepara mediante reacción de un aceite de triglicérido epoxidado con un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o con aldehído y ácido carboxílico que contiene un grupo de vinilo. Esta reacción se ilustra en la Figura 1 y, normalmente, se lleva a cabo en presencia de un catalizador a una temperatura elevada que está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 100 °C a 150 °C. En la mayoría de los casos, se prefiere realizar esta reacción a una temperatura que está dentro del intervalo de 120 °C a 135 °C. Al llevar a cabo esta reacción se pueden usar, de forma ventajosa, catalizadores de cinc, circonio, cromo y hierro. Algunos ejemplos adicionales de catalizadores que pueden utilizarse incluyen trialkilaminas, fosfinas tales como trifenilfosfina, e imidiazoles, tales como N-metilimidazol, y similares.

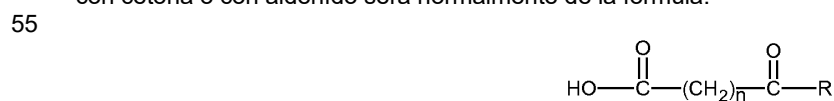
Los aceites de triglicéridos que se pueden utilizar como material de partida son los aceites vegetales insaturados, grasas animales o triglicéridos sintéticos, que se consideran en general que se obtienen de reacciones de condensación de diversos ácidos grasos y glicerol. Mientras que los triglicéridos se describen a menudo como aceites, pueden ser sólidos a temperatura ambiente. Cuanto mayor es la cantidad de insaturación presente, mayor es el grado de epoxidación posible en condiciones de reacción similares. Las reacciones de estos aceites insaturados con oxidantes fuertes pueden convertir el doble enlace entre carbonos entre los ácidos grasos y los epóxidos. El ácido peracético es un oxidante fuerte que puede utilizarse para este propósito. El ácido peracético se puede obtener de la reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno. El ácido acético se puede obtener mediante el proceso bien conocido de la fermentación bacteriana.

Los aceites vegetales epoxidados están disponibles comercialmente de una serie de fuentes, incluyendo empresas tales como Dow Chemical y Chemtura. El contenido de oxígeno de oxirano está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a 14 por ciento en peso y típicamente está dentro del intervalo de 5 a 12 por ciento en peso antes de la reacción con el ácido carboxílico funcionalizado con cetona o con aldehído. Por lo general, se prefiere emplear un aceite triglicérido epoxidado que tiene un contenido de oxígeno de oxirano que está dentro del intervalo de 6 a 10 por ciento en peso. El valor de oxígeno de oxirano se determina mediante titrimetría potenciométrica no acuosa usando ácido perclórico en presencia de bromuro de tetraetilamonio. El aceite de triglicérido epoxidado puede tener una cadena principal insaturada o puede ser saturado. Cabe señalar que los aceites de soja y de linaza epoxidados se usan ambos como plastificantes y, algunas veces, como secuestrantes de ácidos para cloruro de polivinilo.

El ácido carboxílico funcionalizado con cetona o con aldehído utilizado normalmente será de la fórmula:



donde A representa un resto hidrocarbilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. El ácido carboxílico funcionalizado con cetona o con aldehído será normalmente de la fórmula:

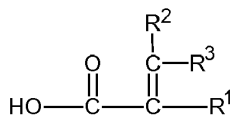


donde n representa un número entero de 1 a 8 y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. En la mayoría de los casos, n representará un número entero de 2 a 4, representando n típicamente 2.

Un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o con aldehído es ácido levulínico (ácido  $\gamma$ -ketovalérico; ácido acetilpropiónico, ácido 4-oxopentanoico) o ácido pirúvico (ácido  $\alpha$ -ketopropiónico, ácido acetilfórmico). La proporción de grupos funcionales carbonilo en el polímero polimerizado por radicales libres (si es que está presente) es,

preferiblemente, de 3 a 200 miliequivalentes por 100 g de polímero (más preferiblemente, de 6 a 100 miliequivalentes por 100 de polímero). Es posible utilizar dioles o polioles funcionales de cetona de fuentes sintéticas en combinación con los obtenidos, principalmente, a partir de materias primas renovables.

- 5 En los casos donde los ácidos carboxílicos que contienen un grupo vinilo se utilizan en la fabricación del prepolímero de la presente invención, que serán normalmente de la fórmula estructural:



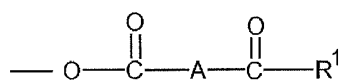
- 10 donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos que contienen un grupo vinilo preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, y similares.

- 15 En una realización, la síntesis de la composición de prepolímero autorreticulable dispersable en agua implica la reacción del aceite vegetal epoxidado con un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o aldehído y, a continuación, la reacción con un anhídrido, tal como anhídrido maleico, para producir una dispersión acuosa de copolímero autorreticulable, opcionalmente en presencia de un catalizador. Un diluyente, tal como acetona, metiletilcetona, o, preferiblemente, un monómero de vinilo, se añade normalmente para mantener la viscosidad dentro de un intervalo aceptable comercialmente. Esta reacción se representa en la figura 2 y, normalmente, se lleva a cabo a una temperatura elevada en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser una amina terciaria (tal como una trialquilamina), un compuesto de fosfonio, una sal metálica inorgánica, un alcóxido metálico o un quelato metálico. Algunos ejemplos representativos de catalizadores que se pueden utilizar incluyen trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-iso-propilamina, tri-n-butilamina, tri-t-butilamina, piridina, isoquinolina, quinolina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, dimetilnilina, imetilbencilamina, alcóxidos, quelatos, o haluros de Al, B, Be, Fe (III), Sb (V), Sn, Ti, Zr y Zn, y similares. Por lo general se prefiere utilizar una trialquilamina, tal como trietilamina, como catalizador, ya que actúan tanto como catalizador como una base ionizante.

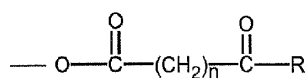
- 20 Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos que pueden usarse en la preparación del prepolímero dispersable en agua pueden ser alifáticos o aromáticos. Algunos ejemplos representativos de tales anhídridos incluyen anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido piromelítico, anhídrido melítico, anhídrido trimelítico, y similares. Los anhídridos preferidos para este uso son anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido succínico, anhídrido trimelítico y anhídrido ftálico. Los anhídridos más preferidos son anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Estos anhídridos, después de una reacción de apertura de anillo, como se representan en la Figura 2, pueden funcionar como un agente dispersante para el prepolímero dispersable en agua después de haber sido ionizado. En una realización alternativa de presente invención, se usa un agente tensioactivo externo como agente de dispersión.

- 25 La composición de prepolímero autorreticulable dispersable en agua generalmente tendrá un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 19.000. Dicho prepolímero tendrá, típicamente, un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de aproximadamente 2.000 a 9.000 y, más típicamente, tendrán un peso molecular promedio que está dentro del intervalo de aproximadamente 2.500 a aproximadamente 5.000. El peso molecular más alto puede ser el resultado de acoplar varios aceites epoxidados (por ejemplo, a través de los enlaces éster de los grupos de ácido carboxílico del anhídrido maleico) en un prepolímero.

- 45 Los restos, que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona, son de la fórmula:



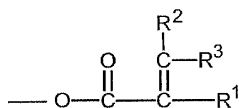
- 50 donde A representa un resto hidrocarbilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y donde  $\text{R}^1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. En muchos casos, estos restos son de la fórmula:



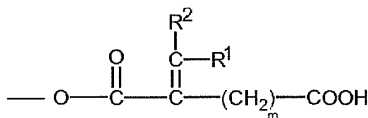
- 55 donde n representa un número entero de 1 a 8 y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. En la mayoría de los casos, n representará un número entero de 2 a 4, representando n típicamente 2.

## ES 2 613 812 T3

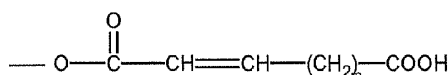
Los restos, que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido, son de una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:



5



y



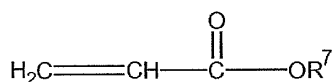
10

o son una mezcla de tales restos, donde m representa un número entero de 0 a 8 y donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono. En la mayoría de los casos, m representará un número entero de 0 a 4, siendo m típicamente 0. Normalmente, de media, de 1 a 4 grupos funcionales estarán unidos a cada molécula de aceite de triglicérido, siendo más típico 2 o 3 grupos funcionales unidos a cada molécula de aceite de triglicérido. En una realización de presente invención, el prepolímero se neutraliza mediante la reacción con al menos un agente neutralizante y se dispersa en un medio acuoso.

15

Opcionalmente, se pueden copolimerizar varios monómeros adicionales con el prepolímero. Por ejemplo, el polímero o copolímero acrílico se pueden derivar de diversos monómeros insaturados, tales como acrilato, (alc)acrilato de alquilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, estireno, butadieno y monómeros que contienen ácido insaturado. Los diversos acrilatos de alquilo (o ésteres de ácido acrílico) son de la fórmula:

20



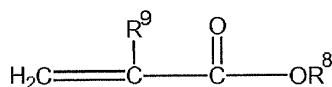
25

donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono. La estructura de alquilo puede contener configuraciones de carbono primarios, secundarios o terciarios y normalmente contiene de 1 a 10 átomos de carbono, prefiriéndose de 2 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de dichos ésteres acrílicos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-metilpentilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo, acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-octadecilo y similares. Entre los ejemplos preferidos se incluyen acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y similares.

30

35

Los diversos alcacrilatos de alquilo (o ésteres de ácido acrílico) son de la fórmula:



40

donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono (como se ha descrito anteriormente) y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, deseablemente, 1 o 2 átomos de carbono, siendo metilo especialmente preferido. Entre los ejemplos de diversos (alc)acrilatos de alquilo se incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxipropilo y similares. Los derivados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y similares. También pueden usarse mezclas de dos o más de los monómeros anteriores.

45

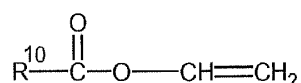
50

Entre los monómeros que contienen ácido insaturado se incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo y similares. Se prefiere el ácido acrílico. La mitad de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos anteriores también se pueden usar como monómeros, donde la porción de éster es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y ejemplos específicos incluyen monomaleato de metilo, monofumarato de metilo, monoitaconato de metilo, y similares.

Otros monómeros copolimerizables (etilénicamente insaturados) pueden utilizarse para hacer copolímeros que incluyen monómeros estirénicos (como un comonómero en el látex de acrilato), monómeros de tipo de cloruro de vinilo, monómeros de tipo acrilonitrilo, diversos monómeros de éster de vinilo, diversos monómeros de acrilamidas, diversas acrilamidas de alquino y similares. Teniendo en cuenta los monómeros estirénicos (tanto como un monómero primario en polímeros de estireno-butadieno como un comonómero en polímeros de acrilato), a menudo se denominan compuestos aromáticos sustituidos con vinilo (monómeros estirénicos) e incluyen estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y los derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo de los mismos, donde el número total de átomos de carbono, en los sustituyentes combinados, es, generalmente, de 8 a 12. Entre los ejemplos de tales compuestos se incluyen viniltolueno 3-metil-estireno; alfa-metilestireno; 4-n-propilestireno, 4-t-butil-estireno, 4-dodecil-estireno, 4-ciclohexilestireno; 2-etil-4-bencilestireno; 4-metoxi-estireno; 4-dimetilaminoestireno; 3,5-difenoxiestireno; 4-p-tolilestireno; 4-fenilestireno; 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno; 3-n-propil-2-vinil-naftaleno, y similares. Normalmente se prefiere estireno.

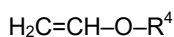
Los monómeros de tipo cloruro de vinilo incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y similares.

En general, los ésteres de vinilo se pueden representar por la fórmula:



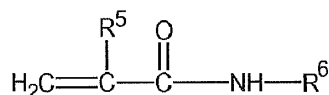
donde  $\text{R}^{10}$  es un grupo alquilo que tiene, generalmente, de 1 a 10 o 12 átomos de carbono, prefiriéndose de 1 a 6 átomos de carbono. En consecuencia, entre los ésteres de vinilo adecuados se incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, y similares. Entre los ésteres de vinilo con grupos  $\text{R}^{10}$  más grandes se incluyen los monómeros de versatato de vinilo, tales como Veo VA-P, Veo Va-10, y Veo Va-11.

Los diversos éteres de vinilo se pueden representar por la fórmula:



donde  $\text{R}^4$  es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos específicos se incluyen éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de butilvinilo, y similares, prefiriéndose el éter de metilvinilo.

Los monómeros de tipo acrilonitrilo que se pueden utilizar incluyen acrilonitrilo o metacrilonitrilo o etacrilonitrilo, y similares. Los monómeros de acrilamida que se pueden polimerizar para formar un copolímero, en general tienen la siguiente fórmula:



donde  $\text{R}^5$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde  $\text{R}^6$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Entre los ejemplos específicos se incluyen acrilamida, etilacrilamida, butilacrilamida, terc-octilacrilamida, terc-butilmetacrilamida y similares. A diferencia de los otros monómeros opcionales de la una o más acrilamidas se pueden utilizar en grandes cantidades, tales como hasta 20 por ciento en peso del copolímero y, deseablemente, de 0,5 a 10 por ciento en peso.

También se pueden utilizar acrilamidas funcionalizadas. Entre los ejemplos de tales acrilamidas se incluyen AMPS, es decir, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, DMAPMA, es decir, dimetilaminopropilmetacrilamida, y similares.

Los comonómeros insaturados que contienen carbonilo pueden copolimerizarse con los monómeros anteriores para hacer polímeros acrílicos o vinílicos. Ejemplos de monómeros que contienen carbonilo, que se pueden mencionar, incluyen acroleína, metacroleína, diacetonaacrilamida, crotonaldehído, 4-vinilbenzaldehído, vinilalquilcetonas de 4 a 7 átomos de carbono, tales como vinilmetilcetona y acriloxi y metacriloxi-alquilpropanoles de fórmula  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{11})\text{H}-\text{C}(\text{R}^{12})(\text{R}^9)-\text{C}(\text{O})\text{H}$ , donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $\text{R}^{11}$  es H o alquilo de 1 a 3 átomos de carbono,  $\text{R}^{12}$  es alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y  $\text{R}^9$  es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos adicionales incluyen acrilamidopivalaldehído, metacrilamidopivalaldehído, 3-acrilamidometil-anisalaldehído, acrilato de diacetona, acrilato de acetoniolo, metacrilato de diacetona, acetoacetoxietilmetacrilato, acetilacetato de 2-hidroxipropilo y acetilacetato butanodiolacrilato. Más detalles sobre el uso de estos monómeros se proporcionan en la patente de Estados Unidos 4.983.662. Las enseñanzas de la patente de Estados Unidos 4.983.662 describen el uso de tales monómeros con mayor detalle.

En una realización, los monómeros de vinilo, descritos anteriormente, se pueden injertar o copolimerizar intencionadamente con el componente de prepolímero dispersable en agua de la presente invención mediante el uso

de monómeros de vinilo que contienen hidrógeno activo en la formación del prepolímero o los polímeros de vinilo. Entre los ejemplos de dichos monómeros de vinilo que contienen hidrógeno activo se incluyen acrilato de 2-hidroxietilo (2HEA) y metacrilato de 2-hidroxietilo (2HEMA).

5 Los iniciadores de radicales libres convencionales, conocidos en la técnica y en la bibliografía, se pueden utilizar para iniciar la polimerización de los diversos monómeros o comonómeros indicados anteriormente para formar un polímero o copolímero. Tales iniciadores de radicales libres, en general, incluyen los persulfatos, los peróxidos, y  
10 compuestos azo, así como combinaciones redox y fuentes de radiación. Entre los ejemplos de iniciadores de persulfato preferidos se incluyen persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio, y similares. La polimerización por radicales libres puede ser polimerización en emulsión, en masa, en solución o en dispersión.

En general, se puede usar cualquier tipo de peróxido, azo, sistema redox o sistema iniciador relacionado. Entre los sistemas de peróxido se incluyen peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de t-butilo, bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno, hidroperóxido de diisopropilbenceno y 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, así  
15 como peróxido de benzoilo e hidroperóxido de t-butilo, y similares. Se prefieren hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de diisopropilbenceno. Los iniciadores azo incluyen 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) e iniciadores azo relacionados.

Los polímeros o copolímeros se pueden hacer mediante la utilización de agentes de transferencia de cadena /  
20 modificadores de las propiedades físicas de los polímeros. Se pueden usar agentes de transferencia de cadena convencionales, tales como, diversos mercaptanos, por ejemplo, tioetanol mercaptano, hidroxietil mercaptano, varios productos de reacción de ésteres de alquilo de mercaptano con ácido ácido o con ácido tioglicólico, y similares, donde el grupo alquilo tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Otro agente de transferencia de cadena adecuado es ácido beta-mercaptopropiónico y sus ésteres, tales como butil-3-mercaptopropionato. Entre los ejemplos de agentes  
25 de transferencia de cadena se pueden incluir ditiocarbamatos o ditiocarbonatos o tritiocarbonatos.

Una vez formado el prepolímero, se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión. La dispersión del prepolímero en medio acuoso se puede realizar mediante cualquier técnica convencional, de la misma manera que prepolímeros de poliuretano hechos mediante polimerización en masa o en solución se dispersan en agua como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2010/0330375 A1. Normalmente, esto se  
30 realizará mediante la combinación de la mezcla de prepolímero, con agua con mezcla. Cuando se emplea polimerización en disolvente, el disolvente y otros componentes volátiles pueden, opcionalmente, retirarse mediante destilación de la dispersión final, si se desea. El resto funcional de hidrazina, para la reticulación con el grupo cetona, se puede añadir en esta etapa o más tarde.

35 El resto funcional de hidracina preferido se refiere a una molécula de peso molecular bajo u oligómeros que tienen uno o más grupos de hidracina o hidrazona. Por un grupo funcional de hidrazina se entiende el grupo funcional de fórmula  $-NHNH_2$ . En la práctica de presente invención, el grupo funcional de hidrazona es un grupo derivado de dicho grupo de hidrazina mediante la reacción con una monocetona o monaldehído que contiene al menos 2 átomos  
40 de carbono. Los restos funcionales de hidracina también pueden ser dihidrazidas y otras polihidrazidas, tal como se expresa a continuación, en que estas moléculas tienen el grupo  $-NHNH_2$  especificado.

Mientras que la propia hidrazina ( $H_2N-NH_2$ ) a concentraciones elevadas plantea problemas sobre la exposición de los trabajadores, las moléculas que contienen hidrazida ( $-NHNH_2$ ) suponen un problema de exposición menor y ofrecen la oportunidad de construir moléculas/oligómeros/polímeros de peso molecular y/o reticulación después de  
45 la formación de película/coagulación de la dispersión de poliuretano o a la temperatura ambiente o aproximadamente a la temperatura ambiente. Las aminas volátiles pueden desempeñar un papel importante en las reacciones usando restos funcionales de hidracina, ya que las aminas se usan/pueden usar en las dispersiones de poliuretano para ajustar el pH al lado básico antes de la coalescencia y permiten que el pH se desplace hacia el lado ácido a medida que el agua y las aminas volátiles se evaporan. Este cambio de pH y la evaporación de agua estimulan la reacción de los grupos de hidrazina con grupos cetona o aldehído disponibles (que proporcionan la  
50 acumulación de peso molecular y/o reticulación).

En una realización de la invención, donde el prepolímero incluye suficiente compuesto de mejora de la capacidad de dispersión en agua para formar una dispersión estable sin emulsionantes añadidos (tensioactivos), la dispersión puede realizarse sin dichos compuestos, es decir sustancialmente libre de agentes tensioactivos, si se desea. En una realización de la presente invención, un agente tensioactivo, tal como un sulfato o un fosfato, puede incluirse de forma beneficiosa en la composición de prepolímero.

60 En los casos donde el prepolímero incluye compuestos de mejora de la capacidad de dispersión en agua que producen grupos carboxilo colgantes, estos grupos carboxilo se pueden convertir en aniones carboxilato para mejorar aún más la capacidad de dispersión en agua del prepolímero. Una forma típica en que se pueden realizar las dispersiones de la presente invención es mediante la formación de una mezcla de prepolímero en ausencia sustancial de agua y, después, dispersando la mezcla en un medio acuoso con mezcla. Otras formas de hacer  
65 dispersiones acuosas también pueden usarse para hacer las dispersiones de la presente invención, incluyendo mezcla de cizalladura, el proceso de acetona, la polimerización en proceso continuo y el proceso de alimentación

inversa.

Con frecuencia es deseable incluir un bisulfito o sulfito para mejorar la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, en la dispersión se pueden incluir sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de amonio, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de cinc, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, bisulfito de amonio, bisulfito de calcio, bisulfito de magnesio o bisulfito o cinc. El sulfito o bisulfito típicamente se añadirán a la dispersión en una etapa posterior a la polimerización, ya que puede interferir con la polimerización, al actuar como un agente de transferencia de cadena. En cualquier caso, normalmente no se añadirán al sulfito o bisulfito en más de una cantidad estequiométrica, según el número de grupos cetona en el polímero. Normalmente, el sulfito o bisulfito se añadirán a un nivel que está dentro del intervalo de 0,1 por ciento en peso a 0,5 por ciento en peso, según el contenido de sólidos de la dispersión.

En la mezcla mediante cizalladura, el prepolímero se dispersa por las fuerzas de cizalladura con emulsionantes (emulsionantes externos, tales como tensioactivos, o emulsionantes internos que tienen grupos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos como parte de o colgando de la cadena principal del polímero y/o como grupos terminales en la cadena principal del polímero).

En el proceso de acetona se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK y/u otros disolventes polares que no son reactivos y se destilan fácilmente. El prepolímero se diluye adicionalmente en dichos disolventes según sea necesario y, opcionalmente, se extiende la cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Se añade agua y, después, los disolventes se separan mediante destilación.

En el procedimiento de polimerización del proceso continuo se forma un prepolímero y, a continuación, se bombea mediante cabezal(es) de mezcla de cizalladura alta y se dispersa en agua. Esto se logra mediante múltiples corrientes que consisten en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante opcional, agua, y/o tensioactivo.

En el agua de proceso de alimentación inversa, el agua y el agente neutralizante o agentes neutralizantes y/o la amina extensora o aminas extensoras opcionales se cargan en el prepolímero con agitación. El prepolímero puede ser neutralizado antes de añadir agua.

A continuación, la dispersión de copolímero autorreticulable acuosa puede, opcionalmente, diluirse con agua adicional a cualquier concentración (contenido de sólidos) que se desee. La dispersión de copolímero autorreticulable acuosa puede usarse después en la preparación de recubrimientos y tintas a base de agua, tales como pinturas, barnices, pinturas transparentes, tintas de chorro de tinta y recubrimientos de papel, empleando técnicas que son bien conocidas por los expertos en la materia. Los pigmentos, plastificantes, disolventes coalescentes, cargas, agentes humectantes, estabilizantes, antiespumantes, secantes, agentes antibacterianos, fungicidas, insecticidas, agentes antiincrustantes y agentes anticorrosivos se pueden mezclar directamente en la dispersión de copolímero autorreticulable acuosa.

Normalmente se añaden pigmentos para pintar formulaciones para impartir color y ocultar el recubrimiento. El dióxido de titanio es un ejemplo de un pigmento usado ampliamente que imparte enmascaramiento y un color blanco. Los pigmentos minerales (tales como óxidos de hierro y de cromo), pigmentos orgánicos (tales como ftalocianina) y pigmentos anticorrosivos activos (tales como el fosfato de cinc) son ejemplos representativos de otros pigmentos usados ampliamente.

Las cargas empleadas en la fabricación de formulaciones de recubrimiento a base de agua normalmente son materiales de bajo coste que se añaden para alcanzar la consistencia deseada y las características de no sedimentación. Las cargas también pueden mejorar las propiedades físicas de un recubrimiento, tales como la resistencia al agrietamiento y a la abrasión. Entre algunos ejemplos representativos de cargas usadas ampliamente se incluyen tizas, arcillas, micas, baritas, talcos y sílice.

Con frecuencia se añaden fungicidas y alguicidas se a las pinturas domésticas de interior y exterior y tienen un valor particular en formulaciones de recubrimiento de uso en climas templados. Los compuestos antiincrustantes con frecuencia se añaden a las pinturas marinas para inhibir el crecimiento de organismos marinos.

Se puede preparar una composición a base de agua formadora de película utilizando una mezcla de la dispersión de copolímero autorreticulable acuosa con un disolvente coalescente y plastificante adecuados. Se prefiere que el disolvente coalescente sea, al menos, inmiscible en agua y, aún más preferiblemente, para que sea insoluble en agua. De los diversos disolventes que se pueden utilizar, en general, son preferentes éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetilico de dipropilenglicol y/o éter monobutílico de dipropilenglicol. Cabe señalar que el disolvente y el plastificante se pueden mezclar directamente con la resina en su emulsión en agua.

Los plastificantes se utilizan para controlar la dureza del recubrimiento y/o para impartir flexibilidad. Cuando los recubrimientos a base de agua se aplican a algunos sustratos, la adherencia puede ser deficiente. Con frecuencia la

adherencia se puede mejorar mediante la adición de uno o más plastificantes a la formulación de recubrimiento a base de agua.

5 De los diversos plastificantes, se desea seleccionar uno que sea líquido a temperatura ambiente, tal como 25 °C y que tenga un punto de ebullición lo bastante alto, preferiblemente de al menos 100 °C, e incluso más preferiblemente de, al menos, 150 °C, de modo que no se volatilicen de la composición de recubrimiento cuando se aplican a un sustrato. El plastificante debería mejorar la insolubilidad en agua de un recubrimiento seco de la resina coalescente. Es importante que el plastificante o mezcla de plastificantes sea compatible con la propia resina.

10 En la práctica de presente invención se puede usar una amplia variedad de plastificantes. Por ejemplo, pueden ser del tipo que aparece en la serie Federation Series on Coatings Technology, unidad veintidós, titulado "Plastificantes", publicado en abril de 1974, siempre y cuando satisfagan el punto de fusión, el punto de ebullición y los requisitos de compatibilidad. Algunos ejemplos representativos de plastificantes que se pueden utilizar incluyen éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, acetato de éter metílico de propilenglicol, acetato de éter metílico de dipropilenglicol, éter n-propílico de propilenglicol, éter n-propílico de dipropilenglicol, éter n-butílico de propilenglicol, éter n-butílico de dipropilenglicol, éter n-butílico de tripropilenglicol, éter fenílico de propilenglicol, diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter n-butílico de dietilenglicol, éter hexílico de dietilenglicol, acetato de éter n-butílico de dietilenglicol, éter propílico de dietilenglicol, éter n-butílico de etilenglicol, éter hexílico de etilenglicol, acetato de éter n-butílico de etilenglicol, éter metílico de trietilenglicol, éter etílico de trietilenglicol, éter n-butílico de trietilenglicol, éter fenílico de etilenglicol, mezcla de éter n-butílico de etilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol, orto y/o para-tolueno sulfonamida, dibenzoato de trimetilpentanodiol y monobenzoato de monisobutirato de trimetilpentanodiol.

25 Al hacer las composiciones de recubrimiento a base de agua de la presente invención, normalmente se añadirá el copolímero autorreticulable a un nivel que es suficiente para alcanzar un contenido de sólidos que está dentro del intervalo de 25 por ciento en peso a 70 por ciento en peso. El contenido de sólidos estará, preferiblemente, dentro del intervalo de 30 por ciento en peso a 60 por ciento en peso y, normalmente, estará dentro del intervalo de 40 por ciento en peso a 55 por ciento en peso. Sin embargo, normalmente se puede utilizar más o menos agua en función de si se desea una dispersión o una solución de viscosidad alta o baja y en función de si se desea un contenido de sólidos alto o bajo. El nivel de resina utilizado también dependerá del tipo y la cantidad de disolvente coalescente y plastificante utilizado. La composición de recubrimiento reducido en agua, como una dispersión o solución acuosa, puede aplicarse después como recubrimiento sobre un sustrato adecuado, tal como madera, mampostería, plástico o metales. Las composiciones de recubrimiento a base de agua de la presente invención son un valor particular para la aplicación a superficies de madera, tales como superficies de suelos de madera.

40 De manera deseable, la reacción entre el grupo cetona del prepolímero y el grupo funcional hidrazina se retrasa hasta después de la coagulación y coalescencia de las partículas, pero la tecnología no está limitada de este modo. Deseablemente, el grupo cetona y el resto funcional hidrazina reaccionan para formar enlaces de azometina como se enseña en la patente de Estados Unidos 4.210.565 y la patente de Estados Unidos 4.983.662. Deseablemente, esta reacción entre los grupos cetona del prepolímero y el resto funcional hidrazina procede a una velocidad razonable a de 20 °C a 25 °C, de modo que las especies de peso molecular menor asociadas con estos restos se convierten a de 20 °C a 25 °C (temperatura de secado ambiental) en especies de peso molecular más alto y/o reticuladas que ayudan, en lugar de restarle valor, a la dureza del polímero, la fuerza, la resistencia a los disolventes y las propiedades relacionadas de resistencia al desgaste.

50 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos con fines meramente ilustrativos y que no deben considerarse como limitantes del alcance de la invención o de la manera en que se puede poner en práctica. A menos que se indique específicamente lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso.

Algunos materiales, que figuran como punto 1, (tal como el producto de reacción de aceite de soja epoxidado (ESO, tal como Jenkinol™ 680 de Acme Hardesty o Plasthall™ ESO de Hallstar) con ácidos carboxílicos orgánicos, típicamente ácido levulínico (LA) y ácido metacrílico (MAA)), se realizó por separado en un lote grande y se usaron alícuotas para conducir / preparar varias dispersiones experimentales. Por lo tanto, en algunos ejemplos, solo se muestra el peso del producto de reacción "ESO-LA-MAA" se muestra y no los componentes individuales; si bien se indican los equivalentes de los reactivos de ácidos carboxílicos orgánicos. En un contexto de producción comercial o a gran escala, esta reacción de ESO con diversos reactivos de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como LA y MAA, podía realizarse de forma secuencial en el mismo reactor que el prepolímero final; esto sería la ruta más eficiente para la producción comercial.

#### 60 **Ejemplo 1 Polioli de aceite de soja funcionalizado con cetona**

Se preparó un oligómero funcional de poli-cetona combinando los elementos 1-3 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para gas nitrógeno. Con 65 agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se

mantuvo a esta temperatura durante cuatro horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg KOH / g). El material final era transparente con un tinte verde esmeralda y una viscosidad de ~1.800 mPa·s (cps) a 70 °C, a un índice de acidez de 0,98 mg de KOH / g.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado	298,0
2	Ácido levulínico	92,6
3	Acetato de Cr (III) (como una solución al 20 % en ácido levulínico)	0,5

5

#### Ejemplo 2 Polioliol de aceite de soja funcionalizado con cetona/acrilato

Se preparó un oligómero funcional de poli(cetona/acrilato) combinando los elementos 1-5 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para aire seco. Con agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante al menos 2 horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg KOH / g). El material final era transparente con un tinte verde esmeralda y una viscosidad de ~1.730 mPa·s (cps) a 70 °C, a un índice de acidez de 0,7 mg de KOH / g.

10

15

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado	303,0
2	Ácido levulínico	68,8
3	Ácido metacrílico	16,6
4	BHT	0,2
5	Acetato de Cr (III) (como una solución al 20 % en ácido levulínico)	0,42

#### Ejemplo 3 Polioliol de aceite de soja funcionalizado con cetona

Se preparó un oligómero funcional de poli-cetona combinando los elementos 1-3 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para gas nitrógeno. Con agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg KOH / g). El material final era transparente con un ligero tinte ámbar y una viscosidad de ~1.450 mPa·s (cps) a 70 °C, a un índice de acidez de 0,8 mg de KOH / g.

20

25

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado	317,5
2	Ácido levulínico	70,5
3	Propionato de circonio (como una solución al 20 % en ácido levulínico)	0,82

#### Ejemplo 4 – Polioliol de aceite de soja funcional con poli-cetona-metacrilato:

Se preparó un oligómero funcional de poli-cetona combinando los elementos 1-5 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para aire seco. Con agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg / g). El material final era transparente con un tinte ámbar y una viscosidad de ~1.510 mPa·s (cps) a 70 °C, a un índice de acidez de 0,9 mg de KOH / g.

30

35

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado (ESO)	318,0
2	Ácido levulínico (LA)	53,0
3	Ácido metacrílico (MAA)	13,1
4	BHT	0,3
5	Propionato de circonio (como una solución al 20 % en ácido levulínico)	1,32

#### Ejemplo 5 Polioliol de aceite de soja funcionalizado con cetona/acrilato

Se preparó un oligómero funcional de poli(cetona/acrilato) combinando los elementos 1-7 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para aire seco. Con agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg KOH / g). El

40



material final era transparente con un tinte ámbar y una viscosidad de ~1.670 mPa·s (cps) a 70 ° C, a un índice de acidez de 0,9 mg de KOH / g.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado	234,5
2	Ácido levulínico	39,3
3	Ácido metacrílico	17,2
4	Ácido graso de ricino deshidratado	22,7
5	BHT	0,1
6	Acetato de Cr (III) (como una solución al 20 % en ácido levulínico)	1,0
7	Propionato de circonio (como una solución al 20 5 en ácido levulínico)	1,0

#### 5 Ejemplo 6 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polirol preparado en Ejemplo 1 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polirol. En este punto se añaden TEA, MMA, estireno y BHT (elementos 2 – 6) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando durante los próximos 45 minutos. Esto resultó en un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA y estireno.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 1	47,2
2	Anhídrido maleico	5,0
3	Metacrilato de metilo (MMA)	13,1
4	Estireno	4,4
5	Trietilamina (TEA)	5,1
6	BHT	0,1

El prepolímero resultante (70,9 partes) a ~ 22 °C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C - 22 °C que contenía amoníaco (0,5 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula más grande con un aspecto opaco o lechoso. La adición lenta de amoníaco en este momento ayudó a ajustar el tamaño de partícula significativamente más bajo a un estado translúcido con un tinte de color ámbar oscuro con baja viscosidad. A continuación se añadieron 34,2 partes de estireno y 2,0 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe- EDTA al 1 % y 2,4 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 3,0 partes de ácido eritórbito al 2,0 % a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a una polimerización más bien lenta / ralentizada de los monómeros funcionales de vinilo, como es evidente por una exotermia de 20 °C a 44 °C. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno adicional ácido eritórbito y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión de monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadió dihidrazida adípica para proporcionar un recubrimiento con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 45,7 %, una viscosidad de 102 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,2 con un tamaño de partícula de 40,5 nm.

#### Ejemplo 7 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polirol preparado en Ejemplo 2 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polirol. En dicho punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando durante los próximos 45 minutos. Esto resultó en un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad relativamente baja a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 2	58,3
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	21,6
4	Trietilamina	6,2
5	BHT	0,2

El prepolímero resultante (89 partes) a ~ 22 °C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C - 22 °C que contenía amoníaco (0,5 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula pequeño con

un aspecto transparente con un tinte ámbar oscuro con viscosidad baja. A la dispersión resultante, se añadieron 42,8 partes de estireno y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 2,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 2,6 partes de ácido eritórico al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a una polimerización más bien lenta / ralentizada de los monómeros funcionales de vinilo, como es evidente por una exotermia de 20 °C a 34 °C, punto en el cual la viscosidad aumentó, requiriendo la adición de 20 partes de agua. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórico adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 4,5 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 42,0 %, una viscosidad de 69 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,6 con un tamaño de partícula de 40,7 nm.

#### Ejemplo 8 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 2 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando durante los próximos 45 minutos. Esto resultó en un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 2	58,3
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	21,6
4	Trietilamina	3,1
5	BHT	0,2

El prepolímero resultante (85 partes) a ~ 22 °C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C - 22 °C que contenía amoníaco (0,5 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula más grande con un aspecto opaco o lechoso. La adición lenta de amoníaco en este momento ayudó a ajustar el tamaño de partícula significativamente más bajo a un estado translúcido con un tinte de color ámbar oscuro con baja viscosidad. A continuación se añadieron 40,9 partes de estireno y 3,0 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 2,4 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 3,0 partes de ácido eritórico al 2,0% a una temperatura inicial de 30 °C. Esto dio lugar a una polimerización más bien lenta de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 39 °C, punto en el cual la viscosidad aumentó, requiriendo la adición de 20 partes de agua. A medida que avanzaba la polimerización de vinilo, el tamaño de partícula se redujo como se observa en el aumento de la transparencia de la dispersión. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórico adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,8 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 38,0 %, una viscosidad de 133 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,9 con un tamaño de partícula de 43,0 nm.

#### Ejemplo 9 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 2 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando durante los próximos 45 minutos. Esto resultó en un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 2	58,3
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	21,6

N.º de elemento	Material	Partes
4	Trietilamina	3,1
5	BHT	0,2

El prepolímero resultante (85 partes) a aproximadamente 21 °C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C que contenía amoníaco (0,5 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula más grande con un aspecto opaco o lechoso. La adición lenta de amoníaco en este momento ayudó a ajustar el tamaño de partícula significativamente más bajo a un estado translúcido con un tinte de color ámbar oscuro con baja viscosidad. Después, se añadieron 40,9 partes de estireno, 3,0 partes de divinilbenceno (DVB 80) y 1,2 partes de diacetona acrilamida (como una solución al 20 % en agua) y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 2,4 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 3,0 partes de ácido eritórico al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a una polimerización más bien lenta de los monómeros funcionales de vinilo con una exoterma observada de 20 °C a 41 °C.

A medida que avanzaba la polimerización de vinilo, el tamaño de partícula se redujo, como se confirma mediante un incremento observado de la transparencia de la dispersión. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórico adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 6,4 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 42,5 %, una viscosidad de 88 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,3 y un tamaño de partícula de 39,8 nm.

#### **Ejemplo 10 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo**

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 2 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando durante los próximos 45 minutos. Esto resultó en un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 2	58,3
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	21,6
4	Trietilamina	1,6
5	BHT	0,1

El prepolímero resultante (85 partes) a ~21 C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C que contenía amoníaco (3 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula más grande con un aspecto opaco o lechoso. La adición lenta de amoníaco en este momento ayudó a ajustar el tamaño de partícula significativamente más bajo a un estado translúcido con un tinte de color ámbar oscuro con baja viscosidad. A continuación se añadieron 42,4 partes de estireno y 3,4 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 2,4 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 3,0 partes de ácido eritórico al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización lentos de los monómeros funcionales de vinilo, como es evidente por una exoterma de 20 °C a 34 °C, punto en el cual la viscosidad aumentó, requiriendo la adición de 20 partes de agua. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórico adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadió dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue de baja a moderada en cuanto al tamaño de partícula, baja en cuanto al sedimento con un nivel de sólidos de 39,6 %, una viscosidad de 73 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,5 con un tamaño de partícula de 52,1 nm.

#### **Ejemplo 11 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo**

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 2 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 20 minutos. Después de lo cual la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó continuar reaccionando

durante los próximos 45 minutos. Esto dio como resultado un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a temperatura ambiente (~ 22 °C) debido a su dilución en MMA.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 2	58,3
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	21,6
4	Trietilamina	1,6
5	BHT	0,1

5 El prepolímero resultante (85 partes) a aproximadamente 21 °C se dispersó en agua con una temperatura inicial de ~ 20 °C que contenía amoníaco (3 partes 28 % acuoso) para dar una dispersión de un tamaño de partícula más grande con un aspecto opaco o lechoso. La adición lenta de amoníaco en este momento ayudó a ajustar el tamaño de partícula significativamente más bajo a un estado translúcido con un tinte de color ámbar oscuro con baja viscosidad. Después, se añadieron 21,9 partes de estireno y 2,6 partes de divinilbenceno (DVB 80), seguido de la adición de 42,5 partes de agua. A continuación, estos ingredientes se dejaron homogeneizar durante aproximadamente 45 minutos. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 4,2 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,3 partes de ácido eritórbico al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización lentos de los monómeros funcionales de vinilo con ~30 % de ácido eritórbico total añadido, como es evidente por una exotermia de 19 °C a 23 °C; se aplicó calor a la dispersión para llevar la temperatura a 39 °C y el resto del ácido eritórbico se añadió lentamente en aproximadamente 30 minutos. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbico adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadió dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue de baja a moderada en cuanto al tamaño de partícula, baja en cuanto al sedimento con un nivel de sólidos de 34,6 %, una viscosidad de 33 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,1 con un tamaño de partícula de 44,7 nm.

#### 25 **Ejemplo 12 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo**

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 3 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 180 minutos. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a ~50 °C para su dispersión en agua. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 3	64,0
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	23,4
4	Trietilamina	2,5
5	BHT	0,1

El prepolímero resultante (91 partes del mismo) a aproximadamente 50 °C se dispersó en 150 partes de agua, que tenía una temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, que contenía 0,7 partes de hidróxido de potasio y amoníaco (0,9 partes 28 % acuoso), para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A continuación se añadieron 38,7 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 2,8 partes de diaodiacrilato y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe- EDTA al 1 % y 3,5 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórbico al 2,0 % a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 49 °C. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno adicional ácido eritórbico y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión de monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,0 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuanto al sedimento con un nivel de sólidos de 43,1 %, una viscosidad de 185 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,1 con un tamaño de partícula de 46,8 nm.

**Ejemplo 13 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo**

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 4 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 90 minutos. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a aproximadamente 50 °C para su dispersión en agua. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los asociados a los grupos éster. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 4	64,0
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	23,4
4	Trietilamina	2,8
5	BHT	0,1

El prepolímero resultante (93,8 partes del mismo) a aproximadamente 50 °C se dispersó en 150 partes de agua, que tenía una temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, que contenía 0,7 partes de hidróxido de potasio y amoníaco (0,5 partes 28 % acuoso), para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A continuación, se añadieron 39,6 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 2,0 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión; esto dio lugar a un aumento significativo en el tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe-EDTA al 1 % y 3,5 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 36 °C. Se descubrió que el tamaño de partícula descendía y la viscosidad aumentaba a medida que la polimerización de vinilo progresaba. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,1 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 46,3 %, una viscosidad de 260 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 6,9 con un tamaño de partícula de 63,3 nm.

**Ejemplo 14 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo**

Un prepolímero del polioliol, preparado en el Ejemplo 5 (elemento 1), se hizo reaccionar con anhídrido ftálico mediante la mezcla en un reactor, elementos 1-5 en la tabla a continuación y calentando a 70 °C - 72 °C durante 300 minutos. En este punto, el prepolímero parecía ser homogéneo y todo el anhídrido parece haber reaccionado, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los asociados a los grupos éster. En cualquier caso, esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad relativamente baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 5	64,0
2	Anhídrido ftálico	10,4
3	Metacrilato de metilo	24,8
4	Trietilamina	2,7
5	BHT	0,1

El prepolímero resultante (93,8 partes del mismo) a ~ 50 °C se dispersó en 150 partes de agua que tenía una temperatura inicial de ~ 20 °C que contenía 0,5 partes de hidróxido de sodio y 0,66 partes de Dextrol OC-40 (neutralizado con TEA), para dar una dispersión de un tamaño de partícula moderado después de la adición de una pequeña cantidad de amoníaco (~28 % acuoso) para elevar el pH por encima de 6,9. A continuación, se añadieron 42,8 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 2,8 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión, que dio lugar a un aumento significativo en el tamaño de partícula, como es evidente por que la dispersión tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,1 partes de Fe-EDTA al 1 % y 3,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 4,0 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 35 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización lenta de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia

observada de 35 °C a 41 °C. La dispersión se espesó tras la polimerización de los componentes de vinilo; se añadieron 19,1 partes de agua para ajustar la viscosidad. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Se añadieron 30,5 gramos adicionales de agua, para reducir la viscosidad. Después, se añadieron 3,4 partes de dihidrazida adípica a la dispersión, para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 42,5 %, una viscosidad de 440 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,5 con un tamaño de partícula de 207,5 nm.

#### 10 Ejemplo 15 Poliol de aceite de soja funcionalizado con cetona/acrilato

Se preparó un oligómero funcional de poli(cetona/acrilato) combinando los elementos 1-5 de los siguientes ingredientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para aire seco. Con agitación y bajo una manta de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a un valor de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, se elevó la temperatura a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas o hasta que el índice de acidez fue <1,0 (mg KOH / g). El material final era transparente con un tinte ámbar y una viscosidad de aproximadamente 1.540 mPa·s (cps) a 70 °C, a un índice de acidez de 0,7 mg de KOH / g.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Aceite de soja epoxidizado	303,0
2	Ácido levulínico	33,6
3	Ácido metacrílico	24,9
4	BHT	0,2
5	Propionato de circonio (como una solución al 20 5 en ácido levulínico)	2,0

#### 20 Ejemplo 16 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del poliol de aceite de soja preparado en Ejemplo 15 (Punto 1) con anhídrido succínico mediante calentamiento a 120 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el poliol. La mezcla se mantuvo a 120 °C durante 2 horas, momento donde se comprobó el FTIR del material y se encontró que contenía un gran contenido de anhídrido, como es evidente por picos significativos en 1.779 y 1.849 cm<sup>-1</sup>. En consecuencia, se consideró aconsejable enfriar la mezcla de reacción tan pronto como el anhídrido succínico se homogeneizó a 120 °C a una temperatura más baja (<90 °C) con el fin de añadir MMA como diluyente y TEA como catalizador (y el posterior neutralizante/ionizante de ácido) para permitir la reacción de anhídrido eficaz con hidroxilos. La mezcla de reacción se enfrió en consecuencia a 82 °C - 84 °C y en este punto se añadieron MMA y TEA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantuvo a 82 °C - 84 °C durante 30 minutos. La mayor parte, si no todo, del anhídrido se había consumido en esta etapa, como es evidente en el espectro de FTIR, que no muestra ningún pico significativo a 1.779 y 1.849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría haberse enterrado bajo otros picos de absorción, tales como los asociados a los grupos éster. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a aproximadamente 50 °C para su dispersión en agua. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar más claro y viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 15	64,0
2	Anhídrido succínico	5,3
3	Metacrilato de metilo	23,1
4	Trietilamina	2,7
5	BHT	0,1

El prepolímero resultante (89,6 partes del mismo) a aproximadamente 50 °C se dispersó en 150 partes de agua que tenía una temperatura inicial de ~ 20 °C que contenía 1,5 g de laurilsulfato sódico al 30 %, para dar inicialmente una dispersión de tamaño de partícula grande. La adición de amoníaco (~ 28 %acuoso) redujo el tamaño de partícula significativamente para dar como resultado, finalmente, un tamaño de partícula bajo a un pH de aproximadamente 7,6. A la dispersión resultante se añadieron 19 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 1,3 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejó homogeneizar durante al menos 30 minutos en la dispersión. Esto dio lugar a un aumento significativo en el tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,2 partes de Fe-EDTA al 1 % y 2,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 2,8 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 19 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización lentos de los monómeros funcionales de vinilo con una exoterma observada de 19 °C a 30 °C. Se observó que el tamaño de partícula descendía tras la polimerización de los componentes de vinilo para convertirse en una dispersión translúcida. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional. Después, se añadieron 2,9 partes de dihidrazida adípica a la dispersión, para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con

cetonas en el polímero. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 39,6 %, una viscosidad de 55 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,7 con un tamaño de partícula de 68,0 nm.

#### Ejemplo 17 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 3 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añadieron TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 180 minutos. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a ~50 °C para su dispersión en agua. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. En cualquier caso, esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 3	64,0
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	23,4
4	Trietilamina	2,2
5	BHT	0,1

A continuación, se dispersaron 93,5 partes del prepolímero a aproximadamente 50 °C en 150 partes de agua, que tenía una temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, que contenía 0,7 partes de hidróxido de potasio y amoníaco (0,9 partes 28 % acuoso), para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A continuación se añadieron 39,5 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 1,8 partes de divinilbenceno y se dejó homogeneizar en la dispersión. A continuación, la dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe- EDTA al 1 % y 3,5 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórbito al 2,0 % a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 49 °C. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno adicional ácido eritórbito y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión de monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,0 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 43,5 %, una viscosidad de 53 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,2 con un tamaño de partícula de 52,6 nm.

#### Ejemplo 18 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 3 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añadieron TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 180 minutos. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a aproximadamente 50 °C para su dispersión en agua. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 3	64,0
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	23,4
4	Trietilamina	2,2
5	BHT	0,1

A continuación, se dispersaron 93,2 partes del prepolímero a aproximadamente 50 °C en 150 partes de agua, que tenía una temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, que contenía 0,7 partes de hidróxido de potasio y amoníaco (0,9 partes 28 % acuoso), para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A continuación se añadieron 32,5 partes de estireno, 2,9 partes de acrilato de butilo y 8,0 partes de acrilonitrilo y 2,1 partes de divinilbenceno y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe- EDTA al 1 % y 3,5 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido

eritórico al 2,0 % a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 49 °C. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno adicional ácido eritórico y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión de monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,1 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 44,7 %, una viscosidad de 95 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 6,8 con un tamaño de partícula de 58,5 nm.

#### Ejemplo 19 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero mediante, en primer lugar, homogeneización del polioliol preparado en Ejemplo 3 (Punto 1) con anhídrido maleico mediante calentamiento a 70 °C hasta que el anhídrido maleico sólido se homogeneiza (funde) en el polioliol. En este punto se añaden TEA y MMA (elementos 2 y 3) y la mezcla se mantiene a 70 °C durante 180 minutos. Tras lo cual, se dejó que la mezcla se enfriara a aproximadamente 50 °C para su dispersión en agua. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad baja a la temperatura de dispersión de aproximadamente 50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción del ejemplo 3	64,0
2	Anhídrido maleico	6,0
3	Metacrilato de metilo	23,4
4	Trietilamina	2,2
5	BHT	0,1

A continuación, se dispersaron 93,5 partes del prepolímero a aproximadamente 50 °C en 150 partes de agua, que tenía una temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, que contenía 0,7 partes de hidróxido de potasio y amoníaco (0,9 partes 28 % acuoso), para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A continuación, se añadieron 35,4 partes de estireno, 2,8 partes de acrilato de butilo y 6,3 partes de divinilbenceno y se dejó homogeneizar en la dispersión. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe- EDTA al 1 % y 3,5 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórico al 2,0 % a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 49 °C. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno adicional ácido eritórico y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión de monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 5,1 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 40,6 %, una viscosidad de 81 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,0 con un tamaño de partícula de 67,5 nm.

#### Formulaciones de recubrimiento

Los recubrimientos de las dispersiones anteriores se realizaron en madera para analizar las propiedades de resistencia y sobre paneles de acero para la prueba de dureza de Konig. Todos los recubrimientos se utilizaron como tales, sin ningún codisolvente o agente de coalescencia añadido y formaron recubrimientos brillantes de alta calidad con muy poco desarrollo de color. Se dejaron curar todos los recubrimientos durante 1 semana, a temperatura ambiente, antes de la prueba. La dureza de los recubrimientos se expresa en la oscilación del aparato de ensayo de la dureza de Koenig (dureza del péndulo). Las pruebas con agua y 1% de Spic and Span<sup>®</sup> se realizaron sometiendo los recubrimientos a las sustancias químicas durante 4 horas, eliminando la sustancia química y permitiendo una recuperación de 1 hora antes de la evaluación. Las pruebas de punto con 5 % de amoníaco y 70 % de IPA se realizaron sometiendo los recubrimientos a las sustancias químicas durante 1 hora, eliminando la sustancia química y permitiendo una recuperación de 1 hora antes de la evaluación. A continuación se puntuó la superficie de exposición en una escala de 0 a 10 para su aspecto; 0 = eliminación del recubrimiento y 10 = ningún efecto sobre el recubrimiento. De acuerdo con ello, normalmente se puede usar la adición de codisolventes adecuados para mejorar las propiedades de resistencia.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 1. Los recubrimientos muestran buena dureza excepcional, resistencia al alcohol resistencia a las marcas de talones negras (o resistencia a la abrasión) sin la adición de ningún agente coalescente (es decir, disolvente orgánico). El uso de disolventes orgánicos como un agente coalescente en



recubrimientos contribuye a las emisiones de COV (componente orgánico volátil). Muchos de COV son peligrosos para la salud humana o causan daño al medio ambiente, como, por ejemplo, contribuyen a la creación de niebla tóxica. En el caso de cualquier reducción de las puntuaciones obtenidas en las pruebas de la mancha, se debía a algún grado de oscurecimiento observado del sustrato de madera que queda después de la prueba; sin embargo, esta decoloración desapareció posteriormente en varias horas, a excepción de para 5 % de amoníaco. Se piensa que la formulación convencional de los recubrimientos de la invención debe proporcionar una mejora adicional en las propiedades de recubrimiento. Los acrílicos a base de agua típicos, o incluso los poliuretanos, no serían capaces de alcanzar las propiedades de dureza y de resistencia mostradas por los ejemplos de la invención sin formulación con cantidades significativas de disolventes coalescentes.

**Tabla 1 – Propiedades de recubrimiento de la dispersión del copolímero de soja-estireno-acrilato**

Polímero evaluado	Agua	1 % de SpicN Span	5 % de amoníaco	70 % de IPA	Dureza de Koenig (osc.)	Marcas de talones negras	MFFT (°C)
Ejemplo 8	10,0	7,0	7,0	9,5	78	8,5	9
Ejemplo 9	10,0	7,0	8,0	9,5	82	8,0	12
Ejemplo 10	10,0	8,0	8,0	9,5	68	8,0	8
Ejemplo 11	10,0	8,0	7,0	9,5	59	9,0	5
Ejemplo 13	9,0	9,0	7,0	9,5	52	9,0	<5
Ejemplo 17	9,0	9,5	7,0	10,0	26	9,5	<5
Ejemplo 18	8,0	9,0	8,0	9,5	24	10,0	<5
Ejemplo 19	8,0	9,0	8,0	9,5	29	8,5	<5

Finalmente, los recubrimientos de la invención proporcionan propiedades útiles durante el uso de cantidades significativas de materias primas renovables y proporcionan una sostenibilidad mejorada. Las altas cantidades de contenido renovable, combinadas con COV bajos, son características importantes de productos "verdes" que están asociados con un impacto reducido sobre el medio ambiente y la salud humana. Además, los costes globales de las materias primas y los requisitos de procesamiento son bastante bajos, particularmente en comparación con el rendimiento obtenido, dando así una relación alta de rendimiento / costes.

Mientras que los grupos hidroxilo residuales están generalmente presentes en los productos de prepolímero y aguas debajo de los mismos, se prevé que si los grupos hidroxilo residuales eran indeseables, el número de grupos hidroxilo residuales podría reducirse al mínimo o eliminarse mediante reacciones de formación de uretano con un monoisocianato (por ejemplo, fenilisocianato) o reacción de formación de éster con una especie que contiene ácido carboxílico o anhídrido del mismo (por ejemplo, anhídrido acético).

#### Ejemplo 20 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

Se preparó un prepolímero homogeneizando primero un poliol tal como se describe en el ejemplo 4 (elemento 1) con anhídrido maleico y MMA (elementos 1-3) mediante calentamiento a 60-70 °C hasta que se homogeneiza (funde) el anhídrido maleico sólido. Después se añadió TEA (punto 4) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 90 minutos. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Después de que la mezcla se dejó enfriar a 25 - 30 °C, se añadió el elemento 5 y se homogeneizó en el prepolímero. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a la temperatura de dispersión del prepolímero de ~25 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción ESO-LA-MAA del ejemplo 4	64,0
2	Anhídrido maleico	4,7
3	Metacrilato de metilo	23,0
4	Trietilamina	2,4
5	Hidróxido amónico (~29 %)	0,7

El prepolímero resultante (92,8 partes del mismo) a ~ 25 °C se dispersó en 150 partes de agua que tenían una temperatura inicial de ~ 20 °C, para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A la dispersión resultante se añadieron 18,7 partes de estireno, 11,2 partes de metacrilato de metilo y 2,3 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión; esto dio lugar a un aumento del tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe-EDTA al 1 % y 4,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórico al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 46 °C. Se descubrió que el tamaño de partícula descendía y la viscosidad aumentaba a medida que la polimerización de vinilo progresaba. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórico adicional y se aplicó calor para ayudar a

completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 3,9 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final fue  
5 baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 40,3 %, una viscosidad de 160 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,7 con un tamaño de partícula de 47,3 nm.

#### Ejemplo 21 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

10 Un prepolímero y la dispersión final se prepararon de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 20 con la excepción de que después de completar la polimerización de vinilo, se añadió lentamente 2 % de bisulfito de sodio frente a los sólidos como una solución acuosa al 25 % neutralizada con amoníaco para llevar el pH > 7,0. La dispersión final fue baja en cuando a los sedimentos, con un nivel de sólidos del 38,7 %, una viscosidad de 78 cps (a 25 °C) a un pH de 8,5 con un tamaño de partícula de 44,9 nm. La diferencia significativa entre esta dispersión y la  
15 obtenida en el ejemplo 20 se encuentra en la estabilidad a largo plazo durante el almacenamiento en caliente. El presente ejemplo pasó el almacenamiento a 60 °C durante 1 semana y a 52 °C durante 1 mes, mientras que el Ejemplo 20 no pasó y mostró gelificación completa después de menos de un día a 60 °C.

#### Ejemplo 22 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

20 Se preparó un prepolímero homogeneizando primero un poliol tal como se describe en el ejemplo 4 (elemento 1) con anhídrido maleico y MMA (elementos 1-3) mediante calentamiento a 60-70 °C hasta que se homogeneiza (funde) el anhídrido maleico sólido. Después se añadió TEA (elemento 4) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 90 minutos. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR  
25 que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. En cualquier caso, tras lo cual, la mezcla se dejó enfriar a 25 - 30 °C y se añadió el elemento 5 y se homogeneizó en el prepolímero. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a la temperatura de dispersión del prepolímero de ~25 °C.

30

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción ESO-LA-MAA del ejemplo 4	250,6
2	Anhídrido maleico	14,9
3	Metacrilato de metilo	88,6
4	Trietilamina	7,7
5	Hidróxido amónico (~29 %)	1,8

35

El prepolímero resultante (180 partes del mismo) a ~ 25 °C se dispersó en 297 partes de agua que tenían una temperatura inicial de ~ 20 °C, para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A la dispersión resultante se añadieron 37,0 partes de estireno, 22,2 partes de metacrilato de metilo y 4,6 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión; esto dio lugar a un aumento del tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe-EDTA al 1 % y 8,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 10,0 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 41 °C. Se descubrió que el tamaño de partícula descendía y la viscosidad aumentaba a medida que la polimerización de vinilo progresaba. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 7,7 partes dihidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final tenía un nivel de sedimento de 0,3 %, con un nivel de sólidos de 43,0 %, una viscosidad de 180 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 6,7 con un tamaño de partícula de 82,0 nm. La estabilidad durante el almacenamiento en caliente fue deficiente y el gel se produjo únicamente tras un día a 60 °C.

50

#### Ejemplo 23 – Dispersión de copolímero de aceite de soja-vinilo

55 Se preparó un prepolímero, similar al ejemplo 22 anterior, homogeneizando primero un poliol tal como se describe en el ejemplo 4 (elemento 1), preparado como se describe en el ejemplo 4, con anhídrido maleico y MMA (elementos 2 y 13) mediante calentamiento a 60-70 °C hasta que se homogeneiza (funde) el anhídrido maleico sólido. Después se añadió TEA (elemento 4) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 90 minutos. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Tras lo cual se añadió al prepolímero una solución de

sulfito de sodio (elemento 5) y se homogeneizó, dando lugar a una mezcla opaca. Esto se mantuvo a 50 °C durante una hora. Esto dio como resultado un prepolímero que era transparente (ya no opaco) con un color ámbar oscuro y viscosidad baja a una temperatura de ~50 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción ESO-LA-MAA del ejemplo 4	250,6
2	Anhídrido maleico	14,9
3	Metacrilato de metilo	88,6
4	Trietilamina	7,7
5	Sulfito de sodio acuoso al 25 %	39,8

5 El prepolímero resultante (180 partes del mismo) a ~ 50 °C se dispersó en 297 partes de agua que tenían una temperatura inicial de ~ 20 °C, para dar una dispersión de un tamaño de partícula bajo con un aspecto translúcido. A la dispersión resultante se añadieron 37,0 partes de estireno, 22,2 partes de metacrilato de metilo y 4,6 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión; esto dio lugar a un aumento del tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe-EDTA al 1 % y 8,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 10,0 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 44 °C. Se descubrió que el tamaño de partícula descendía y la viscosidad aumentaba a medida que la polimerización de vinilo progresaba. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, a la dispersión se añadieron 7,7 partes de hidrazida adípica para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con cetonas en el polímero; cuyo efecto se observó en un aumento significativo de la dureza y muy buena resistencia a la abrasión y a las marcas de talones negras para el recubrimiento seco. La dispersión final tenía un nivel de sedimento insignificante de < 0,1 %, con un nivel de sólidos de 43,3 %, una viscosidad de 64 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 6,9 con un tamaño de partícula de 57,0 nm. La estabilidad durante el almacenamiento en caliente fue excelente, ya que la dispersión muestra pocos cambios en la viscosidad o PS después de 1 semana a 60 °C. Por comparación con el ejemplo 22, la adición de sulfito (o bisulfito) al prepolímero antes de dispersar en agua proporcionó una mejor calidad de la dispersión, así como estabilidad durante el almacenamiento en caliente.

#### Ejemplo 24 – Compuesto de poliuretano de copolímero de aceite de soja-vinilo

30 Se preparó un prepolímero homogeneizando primero un poliol tal como se describe en el ejemplo 4 (elemento 1) con anhídrido maleico y MMA (elementos 1-3) mediante calentamiento a 60-70 °C hasta que se homogeneizó (fundió) el anhídrido maleico sólido. Después se añadió TEA (punto 4) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 120 minutos. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico significativo de anhídrido a 1779 y 1849 cm<sup>-1</sup>. No obstante, algún pico de anhídrido podría estar enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. Después de lo cual, la mezcla se dejó enfriar a 25 - 30 °C y se añadió el elemento 5 y se homogeneizó en la composición. Esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a la temperatura de dispersión del prepolímero de aproximadamente 25 °C.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción ESO-LA-MAA del ejemplo 4	64,0
2	Anhídrido maleico	3,8
3	Metacrilato de metilo	22,6
4	Trietilamina	1,9
5	Hidróxido amónico (~29 %)	0,9

40 El prepolímero resultante (90 partes del mismo) a ~25 °C se dispersó en 139 partes de agua y 292,4 partes de Sancure 970 (una dispersión de poliuretano relativamente dura de 42 % de sólidos) que tiene una temperatura inicial de ~20 °C. Esto produjo una dispersión de un tamaño de partícula moderado con un aspecto algo turbio. A la dispersión resultante se añadieron 17,5 partes de estireno, 13,5 partes de metacrilato de metilo y 2,2 partes de divinilbenceno (DVB 80) y se dejaron homogeneizar en la dispersión; esto dio lugar a un aumento del tamaño de partícula, como es evidente por la dispersión que tiene un aspecto opaco. La dispersión resultante se polimerizó por radicales libres mediante la adición de 0,03 partes de Fe-EDTA al 1 % y 4,0 partes de peróxido de t-butil hidrógeno al 3,5 %, que se dejó mezclar en la dispersión antes de la adición lenta de 5,0 partes de ácido eritórbito al 2,0% a una temperatura inicial de 20 °C. Esto dio lugar a un inicio y polimerización de los monómeros funcionales de vinilo con una exotermia observada de 20 °C a 46 °C. Se descubrió que el tamaño de partícula descendía a medida que la polimerización del vinilo progresaba. La polimerización de vinilo se siguió con una pequeña cantidad de peróxido de t-butil hidrógeno y ácido eritórbito adicional y se aplicó calor para ayudar a completar la conversión del monómero de vinilo en polímero. Después, se añadieron 30,5 partes de hidrazida adípica a la dispersión, para proporcionar un polímero con el potencial de autorreticulación a través de una condensación de la hidrazida con funcionalidad

cetona en el polímero. La dispersión final fue baja en cuando al sedimento con un nivel de sólidos de 41,4 %, una viscosidad de 230 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,6 con un tamaño de partícula de 76,1 nm.

#### **Ejemplo 25 - Prepolímero a base de soja para la dispersión del compuesto de copolímero de aceite de soja-vinilo de poliuretano (o híbrido)**

Se preparó un prepolímero homogeneizando primero un poliol tal como se describe en el ejemplo 4 (elemento 1) con anhídrido maleico y MMA (elementos 1-3) mediante calentamiento a 60-70 °C hasta que se homogeneiza (funde) el anhídrido maleico sólido. Después se añadió TEA (punto 4) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 120 minutos. En este punto, la mayoría, si no todo, el anhídrido se había consumido, como es evidente en el espectro de FTIR que no muestra ningún pico de anhídrido significativo 1779 y 1849  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, es posible que algún pico de anhídrido pudiera haberse enterrado bajo otros picos de absorción más grandes, tales como los de los grupos éster. En cualquier caso, esto dio lugar a un prepolímero con un color ámbar oscuro de viscosidad modesta a la temperatura de la dispersión del prepolímero de aproximadamente 25 °C. Se dispersaron 200 g del prepolímero resultante en 540 gramos de agua y posteriormente se usaron en la preparación de la dispersión descrita en el ejemplo 26.

N.º de elemento	Material	Partes
1	Producto de reacción ESO-LA-MAA del ejemplo 4	264,0
2	Anhídrido maleico	27,4
3	Metacrilato de metilo	97,2
4	Trietilamina	14,1

#### **Ejemplo 26 – Dispersión de compuesto de copolímero de aceite de soja-vinilo de poliuretano (o híbrido)**

Se preparó un prepolímero mediante la combinación de los elementos 1 - 3 de los siguientes ingredientes a una temperatura de 60 °C a un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada para gas. La siguiente reacción se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducida a través de una entrada para gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a de 102 °C a 105 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos o hasta alcanzar un NCO teórico como se indica mediante una titulación de una muestra pequeña. A continuación se añadió el elemento 4 y la temperatura se ajustó a 72 °C a 75 °C, punto en el cual se añadió el elemento 5. A continuación la temperatura se ajustó a 84-87 °C y se mantuvo ahí durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica mediante la titulación de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 6 y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el elemento 8 y se homogeneizó en el prepolímero a 57-60 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero que después se dispersó poco después.

N.º de elemento	Material	Partes en peso
1	Piotano 67-500 HNA (OH# = 223,2)	165,3
2	Trimetilopropano	3,7
3	Diisocianato de di-ciclohexilmetano	254,5
4	Metacrilato de metilo	112,6
5	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
6	Trietilamina	20,2

Una porción de 208,2 g del prepolímero neutralizado resultante se dispersó en 540 g de agua que contenía 200 g del prepolímero a base de soja descrito en el Ejemplo 25, que se ajustó a un pH de 7,1 con trietilamina. La temperatura del agua que contenía el prepolímero de soja dispersa inicialmente fue de aproximadamente 20-22 °C y se mantuvo a una la temperatura del agua / dispersión por debajo de 28 °C, mientras que el prepolímero de poliuretano descrito anteriormente se dispersó en ella. El prepolímero dispersado se extendió con 16,2 partes de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina). Después de dejar 5 minutos después de la adición de hidrazina, se añadieron 5,7 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina para completar la extensión de la cadena; esto dio lugar a un aumento significativo en el tamaño de partícula dispersa. Después de dejar aproximadamente 30 minutos para la extensión de la cadena, la temperatura de la dispersión se ajustó a 33-35 °C y 0,1 partes de un complejo de Fe-EDTA en solución al 1 %, 8,0 partes de peróxido de terc-butil hidrógeno al 3,5 % acuoso y 12,0 partes de ácido eritórico acuosa al 2,0% se neutralizó con trietilamina. La exotermia resultante indicó iniciación y polimerización del monómero acrílico presente. A esta dispersión se añadió adípico dihidrazida (ADH) para permitir la autorreticulación entre los grupos carbonilo/cetona incorporados en la fase de polímero de poliuretano a través de la reacción del diol funcional de carbonilo / cetona con un diisocianato. Esto dio lugar a una dispersión de copolímero de poliuretano-soja-vinilo sólidos al 38,2 % con niveles bajos de sedimentos que tiene una viscosidad de 98 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,2 con un tamaño de partícula de 156,2 nm. La dispersión del copolímero de poliuretano-soja-vinilo produce un recubrimiento duro, tenaz y resistente a la temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C) sin la adición de coalescente añadido.

- 5 El mismo prepolímero de poliuretano disperso de cadena extendida y polimerizado por radicales libres en condiciones similares sin el prepolímero de soja en la fase acuosa produjo una dispersión de sólidos de poliuretano-acrílico al 38,2 % con bajos niveles de sedimentos que tienen una viscosidad de 918 cps (a 25 °C) a un pH de 8,3 con un tamaño de partícula de 53,0 nm. La dispersión de poliuretano-acrílico resultante no produce un recubrimiento coalescente sin la adición de disolventes coalescentes (> 275 g / l de disolvente coalescente requerido para la formación de película).

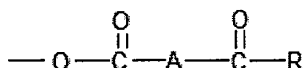
REIVINDICACIONES

1. Una composición de prepolímero autorreticulable que está compuesta por al menos un aceite de triglicéridos que tiene adyacentes al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (3) restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido.

2. La composición de prepolímero autorreticulable, tal como se especifica en la reivindicación 1, donde el aceite de triglicérido tiene grupos epoxi unidos al mismo.

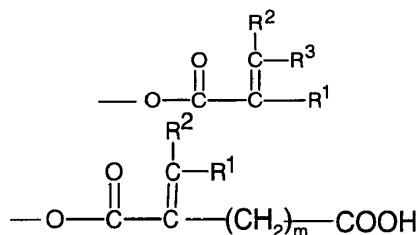
3. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en la reivindicación 1, que comprende además un grupo de ácido carboxílico libre o un grupo de ácido carboxílico ionizado.

4. El prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona, son de la fórmula:

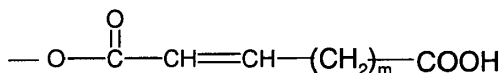


donde A representa un resto hidrocarbilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

5. El prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los restos, que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido, son de una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:



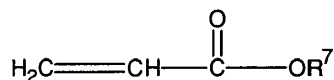
y



o son una mezcla de tales restos, donde m representa un número entero de 0 a 8 y donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y donde dicho prepolímero autorreticulable es dispersable en agua.

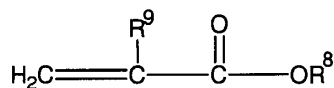
6. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el prepolímero se copolimeriza con un monómero seleccionado de

(i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

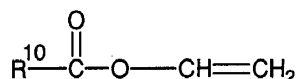
(ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



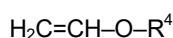
donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido

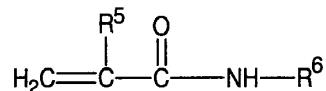
fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;  
 (iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-  
 5 vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno,  
 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestireno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-  
 difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;  
 (v) cloruro de vinilo;  
 (vi) cloruro de vinilideno;  
 (vii) butadieno;  
 10 (viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;  
 (ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.  
 (x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



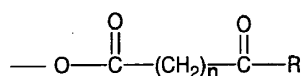
donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o  
 un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y  
 dimetilaminopropilmetacrilamida; y  
 (xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

7. Una dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable que está constituida por agua y un aceite de triglicérido  
 disperso que tiene unidos al mismo (1) grupos hidroxilo, (2) grupos epoxi, (3) restos que contienen al menos un  
 grupo aldehído o al menos un grupo cetona y (4) restos que contienen al menos un grupo carboxilo o una sal del  
 mismo.

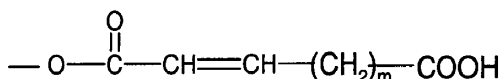
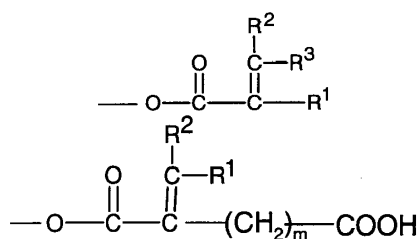
8. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en la reivindicación 7, donde el aceite  
 de triglicérido tiene, adicionalmente, restos que contienen al menos un grupo vinilo y/o vinilo sustituido unidos al  
 mismo.

9. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica la reivindicación 7 o la reivindicación 8,  
 donde los restos que contienen al menos un grupo aldehído o al menos un grupo cetona son de la fórmula:



donde n representa un número entero de 1 a 8 y donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

10. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en la reivindicación 8 o la  
 reivindicación 9, donde los restos que contienen al menos un grupo vinilo, son de una fórmula seleccionada del  
 grupo que consiste en:



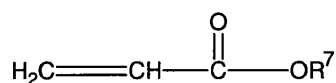
o son una mezcla de tales restos, donde m representa un número entero de 0 a 8 y donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes y representa átomos de hidrógeno o grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

5 11. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende además monómero o monómeros adicionales polymerizables por radicales libres.

10 12. La dispersión acuosa de prepolímero autorreticulable, según se especifica en la reivindicación 7, donde dicha dispersión está además compuesta por al menos un miembro sulfito o bisulfito seleccionado del grupo que consiste en sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito amónico, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de cinc, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, bisulfito amónico, bisulfito de calcio, bisulfito de magnesio y bisulfito de cinc.

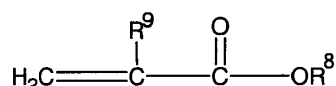
13. La composición de prepolímero autorreticulable, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, donde el prepolímero se copolimeriza con un monómero seleccionado de

15 (i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



20 donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



25 donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

30 (iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;

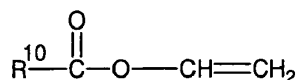
35 (iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestireno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;

(v) cloruro de vinilo;

(vi) cloruro de vinilideno;

(vii) butadieno;

40 (viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



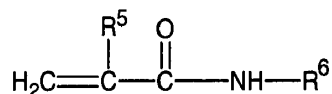
45 donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;

(ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



50 donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

(x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



55 donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y dimetilaminopropilmetacrilamida; y

(xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

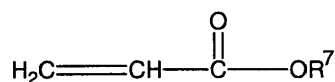


14. Un sustrato recubierto que está compuesto por un sustrato que tiene la dispersión de prepolímero autorreticulado, según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, sobre la superficie del mismo.

5 15. Un proceso para preparar una composición de prepolímero autorreticulado dispersable en agua que comprende hacer reaccionar (1) un aceite de triglicérido epoxidado con, (2) un ácido carboxílico funcionalizado con cetona o un ácido carboxílico funcionalizado con aldehído formando un producto de reacción de aceite de triglicérido epoxidado con un grupo aldehído o grupo cetona pendiente, donde dicho proceso comprende además hacer reaccionar el aceite de triglicérido epoxidado con un ácido carboxílico funcionalizado con vinilo o que además comprende hacer reaccionar el producto de reacción de triglicérido epoxidado con el ácido carboxílico funcionalizado con vinilo y  
10 donde dicho proceso comprende además un agente dispersante de a) hacer reaccionar un anhídrido de un ácido dicarboxílico o policarboxílico con dicho producto de reacción de triglicérido epoxidado o b) añadir a dicho producto de reacción de aceite de triglicérido epoxidado un agente dispersante de un peso molecular inferior a 400 Dalton.

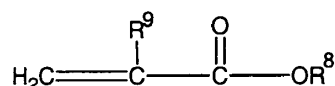
15 16. El procedimiento tal como se especifica en la reivindicación 15, donde el prepolímero se copolimeriza adicionalmente con un monómero seleccionado de

(i) acrilatos de alquilo de la fórmula:



20 donde R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

25 (ii) acrilatos de alquilo de la fórmula:



30 donde R<sup>8</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilalquilo que contiene un total de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y donde R<sup>9</sup> es un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

(iii) ácidos insaturados seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboxietilo, maleato de monometilo, fumarato de monometilo e itaconato de monometilo;

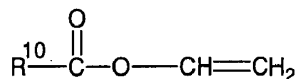
35 (iv) compuestos aromáticos sustituidos con vinilo seleccionados de estireno, estireno sustituido con alquilo, 1-vinilnaftaleno 2-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-metoxiestireno, 4-dimetilaminestireno, 3,5-difenoxiestireno, 4-p-tolilestireno, 4-fenilestireno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno y 3-n-Propil-2-vinilnaftaleno;

(v) cloruro de vinilo;

40 (vi) cloruro de vinilideno;

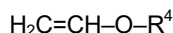
(vii) butadieno;

(viii) ésteres de vinilo de la fórmula:



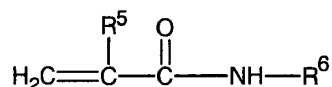
45 donde R<sup>10</sup> es un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 10 o 12 átomos de carbono;

(ix) ésteres de vinilo de la fórmula:



50 donde R<sup>4</sup> es, deseablemente, un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

(x) monómeros de acrilamida de la fórmula:



55 donde R<sup>5</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y donde R<sup>6</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (de cadena lineal o ramificada) que contiene de 1 a 18 átomos de carbono;

(xi) acrilamidas funcionalizadas seleccionadas entre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y dimetilaminopropilmetacrilamida; y

(xii) acrilonitrilos seleccionados de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

17. La composición de prepolímero autorreticulable, dispersable en agua fabricada mediante el proceso, especificada en la reivindicación 15 o 16.

5 18. Una dispersión acuosa formada dispersando el prepolímero según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en otro polímero a base de agua.

10 19. Una dispersión acuosa formada dispersando un prepolímero de poliuretano en la dispersión acuosa según se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13.

FIG-1

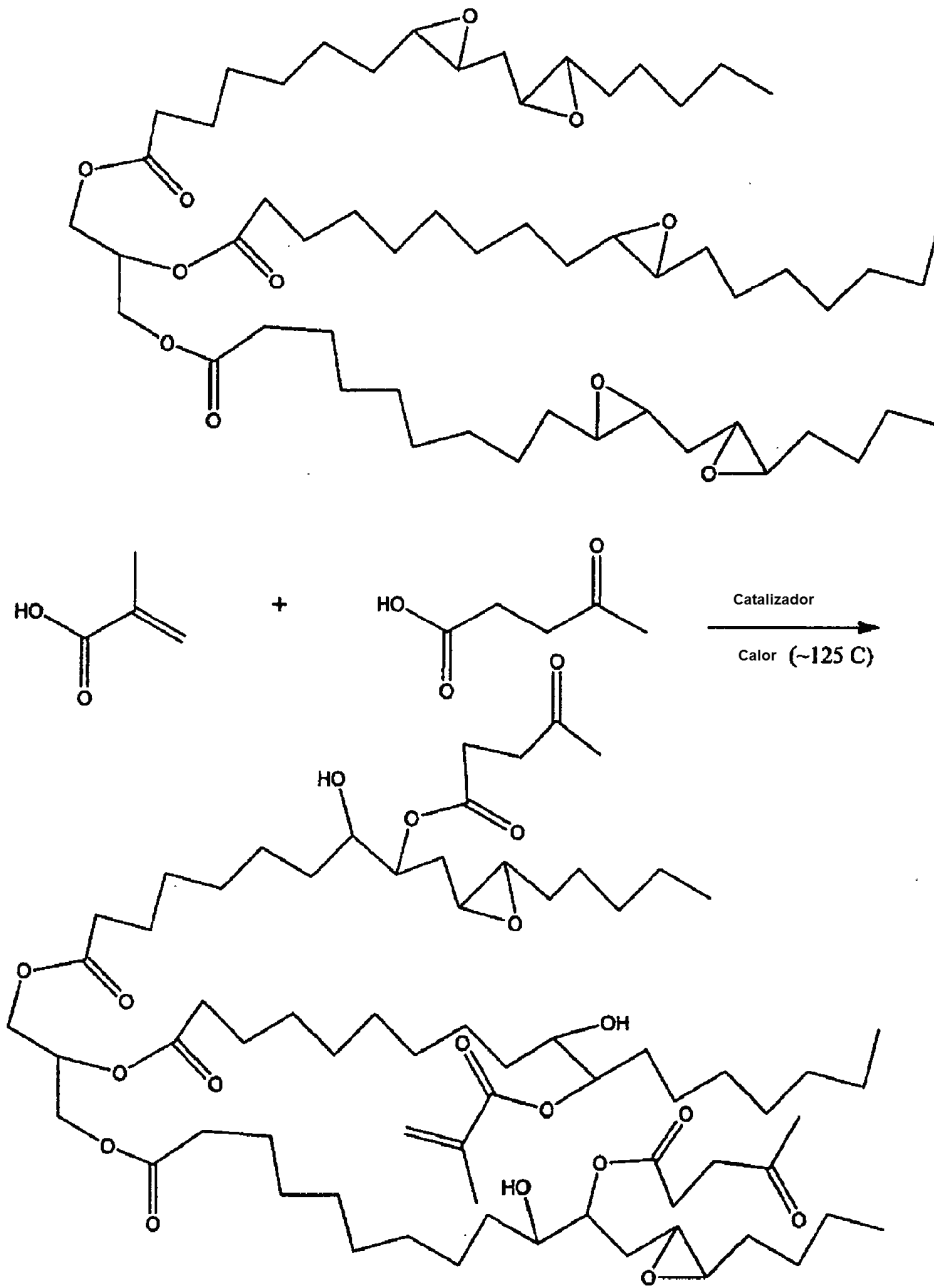


FIG-2,

