

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 859**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09 (2006.01)

C09D 5/20 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 131/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2008 PCT/EP2008/003548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2008 WO08141721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2008 E 08749295 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2158260**

54 Título: **Dispersión polimérica acuosa que contiene un ácido orgánico**

30 Prioridad:

19.05.2007 EP 07010016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA B.V. (100.0%)
Tankhoofd 10
3196 Ke Vondelingenplaat-Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BRINKMAN, HEIN;
GENTILHOMME, PHILIPPE;
LEVEQUE, VIRGINIE y
SAIJA, LEO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 859 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

Dispersión polimérica acuosa que contiene un ácido orgánico

La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas específicas de polímeros con agentes coalescentes y/o plastificantes para reducir la temperatura mínima de formación de película (MFFT) de las dispersiones y opcionalmente para disminuir la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros, basándose en ácidos específicos, para aplicaciones de revestimiento específicas, incluyendo revestimientos alimentarios o aplicaciones adhesivas u otras aplicaciones, incluyendo composiciones de tratamiento o composiciones químicas de construcción.

El documento EP 113 443 divulga la preparación de dispersiones acuosas de polímeros plastificados mediante procesos diferentes a la polimerización en emulsión. Estas dispersiones poliméricas comprenden partículas de polímeros termoplásticos insolubles en agua y una composición plastificante constituida por una sal soluble en agua de un ácido carboxílico en una cantidad suficiente para emulsionar el polímero y estabilizar las dispersiones. Pueden ser coalescentes disminuyendo el pH hasta que la sal del ácido orgánico se convierte en una forma ácida. Pero esto significa que en la forma de ácido libre, el mencionado ácido orgánico presenta la desventaja de ya no ser capaz de estabilizar la mencionada dispersión polimérica.

El documento FR 1 053 706 describe películas de emulsiones de acetato de polivinilo que se pueden secar a temperaturas más bajas que la T_g , el aspecto y las propiedades de estas películas no difieren en absoluto de aquellas que se secan a temperaturas más altas, cuando se añaden pequeñas cantidades de ácido acético a la emulsión polimérica polivinílica.

El documento US 3.287.300 divulga emulsiones de ésteres de polivinilo que comprenden ácidos monocarboxílicos ramificados alifáticos a fin de deprimir la MFFT, sin producir ninguna coagulación. El documento US. 3.287.300 divulga también que ácidos carboxílicos de rango inferior producen la coagulación y un olor muy desagradable, que los vuelve completamente inadecuados para fines industriales.

Las dispersiones de homopolímeros y copolímeros acrílicos y vinílicos basadas en agua se obtienen usualmente mediante polimerización en emulsión en presencia de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos. Las lentejas resultantes se caracterizan por propiedades de la MFFT y mecánicas específicas que dependen de su composición monomérica y del tipo de estructura. La posible presencia de elevadas cantidades de coloides protectores, más particularmente en el caso de dispersiones de base acuosa de homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo, puede disminuir la MFFT debido al efecto plastificante del agua con respecto a estos materiales hidrófilos (coloides). Pero en las aplicaciones más comunes (en adhesivos para madera, por ejemplo), el uso de grandes cantidades de estos coloides protectores, puede afectar negativamente la resistencia al agua. Muy a menudo, a fin de permitir su aplicación a las temperaturas designadas y/o alcanzar las propiedades finales requeridas, puede ser necesario modificar dichas dispersiones poliméricas en términos de MFFT y/o T_g , utilizando disolventes y/o plastificantes coalescentes adecuados. En el caso de los disolventes coalescentes, la reducción de la MFFT se obtiene usualmente mediante el uso de compuestos orgánicos específicos (disolventes coalescentes) que son capaces de favorecer la coalescencia de las partículas a una temperatura inferior. El uso general de disolventes orgánicos con un elevado punto de ebullición, como glicoles o éteres de glicol puede tener una influencia negativa sobre la aplicación final debido a su tendencia de permanecer parcialmente en la película polimérica, por ejemplo, la resistencia a la fluencia, que es baja en adhesivos para madera.

En el caso de plastificantes, no solo la MFFT, sino también la T_g y las propiedades mecánicas se verán alteradas permanentemente. Debido a su naturaleza química y a su buena compatibilidad con una gran gama de diferentes dispersiones poliméricas, los ftalatos siguen siendo la clase de plastificantes más utilizada. Sin embargo, se considera que los ftalatos son perjudiciales para la salud y el medio ambiente de tal manera que existe una necesidad de encontrar una solución alternativa adecuada.

El problema técnico general a resolver con respecto a la técnica anterior es encontrar una selección adecuada de agentes coalescentes que tengan una mayor eficacia a contenidos inferiores y en casos más concretos, que comprenden entre ellos plastificantes permanentes, que permiten una disminución adecuada de la MFFT, la capacidad de formación de películas (o filmificación) de una amplia gama de dispersiones acuosas poliméricas, basándose tanto en los polímeros hidrófilos como en los polímeros hidrófobos para una amplia gama de usos. De esta manera, se permite la filmificación para casos generales relativamente difíciles, que comprende la filmificación de dispersiones poliméricas de T_g elevadas ($T_g > 20^\circ\text{C}$, que corresponden a una MFFT mayor de 25°C y más concretamente de 30 a 70°C), para comportamientos mecánicos superiores mejorados (potenciados) y para una resistencia al bloqueo superior. Para otros usos posibles en condiciones de temperatura bajas ($< 10^\circ\text{C}$), todavía en una amplia gama de aplicaciones, que requieren a menudo múltiples comportamientos aplicativos específicos a cumplir por el producto final que está caracterizado a partir de las mencionadas dispersiones, más concretamente una toxicidad inferior, que cumple con las reglamentaciones de la UE y los EE.UU., más específicamente para el

contacto directo con alimentos, se requieren además otros comportamientos. Se pueden clasificar las dispersiones poliméricas dependiendo de su sensibilidad al agua en hidrófilas (denominadas de otra forma "polímeros polares") como hidrófobas (denominadas de otra forma "polímeros no polares"), sobre la base de una definición de acuerdo con la presente invención, explicada adicionalmente a continuación, en la presente descripción. Por supuesto, es una tarea difícil encontrar sobre la base de la técnica anterior, agentes coalescentes adecuados para las dispersiones poliméricas hidrófilas e hidrófobas, con mayor eficacia a contenidos bajos, como se propone ahora por la presente invención.

Para actuar generalmente como agentes coalescentes mediante la reducción de la MFFT, los mencionados agentes pueden adicionalmente actuar en primer lugar como plastificantes temporales del polímero para favorecer la formación de películas (denominada de otra forma filmificación) de las dispersiones poliméricas acuosas, por lo cual es difícil formar una película en condiciones de temperatura ambiente/baja, sin influir sobre los comportamientos mecánicos finales. Los plastificantes temporales de acuerdo con este primer caso tienen específicamente mayor volatilidad (menor intervalo de pesos moleculares) y, por consiguiente, tras contribuir eficazmente al mecanismo de formación de la película, pueden liberarse desde la película polimérica formada en un tiempo relativamente corto, permitiendo de esta manera una rápida recuperación relativa de las propiedades mecánicas poliméricas iniciales (propiedades dichas). Dichos agentes se dirigen específicamente a aplicaciones en determinados tipos de adhesivos, revestimientos alimentarios específicos y revestimientos protectores de superficies. En un segundo caso posible, además de su papel general en la promoción de la formación de películas, pueden actuar como plastificantes permanentes (que influyen sobre la MFFT y la Tg del polímero), modificando de esta manera las propiedades mecánicas poliméricas adecuadas y los comportamientos aplicativos resultantes de las películas poliméricas, dando como resultado las correspondientes dispersiones acuosas que contienen estos agentes.

La presente invención proporciona una solución satisfactoria al problema de mejorar la eficacia del efecto coalescente a contenidos reducidos de agentes coalescentes, opcionalmente con la posibilidad de recuperar las propiedades mecánicas poliméricas intrínsecas. De hecho, la solución del problema específico de la invención cumple un excelente compromiso en términos de eficacia del efecto coalescente, de compatibilidad y homogeneidad de la dispersión, y de los comportamientos aplicativos finales de la película, con un control eficaz de los comportamientos poliméricos mecánicos y viscoelásticos finales.

La primera materia sujeto de la presente invención es una dispersión polimérica acuosa.

La segunda materia sujeto se refiere a un proceso para la preparación de dicha dispersión polimérica acuosa.

La invención se refiere también a una composición que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define de acuerdo con la invención.

Finalmente, la invención se refiere al uso de dicha dispersión en una composición acuosa de dimensionamiento de pintura o barniz o tinta o cola o adhesivo o fibra o en una composición química para el cuero o la construcción, una composición de tratamiento textil o en un revestimiento protector de alimentos.

Es también parte de la invención un método específico para mejorar la capacidad de despegado de revestimientos protectores industriales y alimentarios.

Más específicamente, la primera materia sujeto de la invención es una dispersión polimérica acuosa que comprende:

a) al menos un polímero en dispersión acuosa, que tiene una MFFT entre 0 y 100°C, preferentemente entre 5 y 50°C y

b) de 0,05 a 30%, preferentemente de 0,1 a 30% y más preferentemente de 0,5 a 30% en peso con respecto a dicha dispersión acuosa a) de al menos un ácido carboxílico orgánico seleccionado entre ácidos C₁₆ a C₂₅ o entre sus mezclas con ácidos C₁-C₄, el mencionado ácido carboxílico orgánico y su contenido en la mencionada dispersión acuosa se seleccionan de esta manera para ser compatibles con la mencionada dispersión polimérica acuosa a) como tales (dispersión acuosa) y con el mencionado polímero como el propio polímero, el mencionado ácido b) estando en su forma ácida, ajustándose el pH de dicha dispersión acuosa a), para ser menor que el pKa de dicho ácido carboxílico orgánico, y en que la mencionada dispersión a) tiene un contenido de sólidos del 25 al 70%, preferentemente del 35 al 70%, más preferentemente del 35 al 60%, incluso de forma más preferente del 40 al 60% en p/p y con una relación en peso del ácido b) con respecto al mencionado polímero, que no excede el 50%.

El término "ácido carboxílico orgánico" debe interpretarse como que significa ácidos carboxílicos orgánicos que transportan al menos uno, preferentemente uno o dos y más preferentemente un grupo de ácido carboxílico, correspondiendo los numerosos átomos de carbono indicados al número de átomos de carbono total incluyendo los grupos carboxílicos (por ejemplo, una indicación C₂ que

corresponde a un ácido acético).

5 El término "forma ácida" debería significar que las condiciones de pH de dicha dispersión acuosa (inicial a) y de la dispersión acuosa resultantes de la adición de b) deberían ajustarse para tener finalmente la mencionada forma ácida. Generalmente, esto significa que el pH debería ajustarse para ser menor que a la constante del pKa correspondiente del mencionado ácido b) (característica que corresponde a la constante de acidez de dicho ácido, característica bien conocida por una persona experta en la materia). Para ácidos de cadena corta, el efecto plastificante está más bien vinculado a los grupos carboxi (cantidad molar). Para los ácidos C₁₆ a C₂₅ con mayor longitud de cadena, el efecto plastificante está más bien vinculado a la longitud de la cadena grasa, con la condición de que la compatibilidad con el polímero disperso no se vea afectada.

10 El contenido de sólidos de la mencionada dispersión que se define de acuerdo con la presente invención varía de 25 a 70%, preferentemente de 35 a 70% y más preferentemente de 35 a 60%, incluso de forma más preferente de 40 a 60%. El contenido en % del mencionado ácidos b) se expresa en peso de ácido puro.

15 El término "compatible con la mencionada dispersión acuosa a)" debería interpretarse significando que el mencionado ácido carboxílico orgánico puede añadirse en sus proporciones relativas presentes en la mencionada dispersión, formando una dispersión homogénea sin la separación o sedimentación de fases resultante de esta adición y mezcla, que debería corresponder a un coágulo o aglomerado o contenido de arena, inferior a 200 ppm sobre un filtro de MALLA 100 (aproximadamente 150 micrómetros). En lo que se refiere al término "compatible con el mencionado polímero como el propio polímero", debería interpretarse significando que después de la formación de la película (por coalescencia de la "dispersión acuosa a) + b)" resultante), la película seca resultante debería ser homogénea, sin ninguna presencia visual de separación de fase o de segregados (no hay defectos en la película debido a esta segregación de fase).

20

El porcentaje del contenido ácido se expresa en peso y puede generalmente variar de 0,05 a 30%, preferentemente de 0,1 a 30% y más preferentemente de 0,5 a 30% en peso dependiendo de los comportamientos y usos aplicativos dirigidos. En general, este contenido ácido dependerá del efecto técnico deseado dirigido del mencionado ácido y del correspondiente uso final.

25

Para un efecto plastificante dirigido adecuado para polímeros con una elevada Tg (> 20°C) en dispersiones acuosas difíciles de coalescer a temperaturas inferiores debido a una elevada MFFT inicial que es > 25°C, preferentemente de 30 a 70 °C, se puede usar un contenido ácido mayor, de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 20% con respecto a la dispersión acuosa a). Para polímeros con una Tg menor en una dispersión acuosa que tiene una MFFT menor de 25°C, generalmente el contenido ácido puede variar de 0,05 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10% y más preferentemente de 0,1 a 5% en peso con respecto a la dispersión acuosa a). Dependiendo de los comportamientos aplicativos dirigidos y de la Tg del polímero inicial (propia de dicha), particularmente cuando la Tg es menor de 20°C y la MFFT correspondiente de la dispersión polimérica acuosa es menor de 25°C, el contenido de ácido carboxílico orgánico con respecto a la dispersión a) puede variar de 0,05 a 15%, preferentemente de 0,05 a 5% y más preferentemente de 0,5 a 3% en peso con respecto al peso total de la mencionada dispersión acuosa. Los ácidos con un intervalo de longitud de cadena superior (C₉ a C₂₅) pueden ser particularmente adecuados para facilitar la formación de la película en condiciones de temperatura ambiente/baja y para proporcionar un efecto plastificante permanente de las dispersiones poliméricas acuosas, para polímeros polares y no polares, mientras que los intervalos de longitudes de cadena inferiores, preferentemente en C₁-C₄ pueden ser más adecuados para el efecto plastificante temporal, permitiendo la recuperación de los comportamientos mecánicos en la película polimérica final.

30

35

40

Preferentemente, el mencionado ácido carboxílico orgánico b) es lineal. Más preferentemente, el mencionado ácido b) en el intervalo de C₁₆ a C₂₅ puede transportar al menos una insaturación etilénica, estando esta última categoría de ácidos en estado líquido a temperatura ambiente, muestran una mayor capacidad de trabajo. Particularmente preferido como ácido b) es un ácido lineal en el intervalo de C₁₆ a C₂₅ y que transporta una o dos o tres insaturaciones etilénicas.

45

Los ácidos C₁₆ a C₂₅ podrían ser los siguientes: ácidos oleico, isoesteárico, linoleico, linoleico, ricinoleico, miristoleico, vaccínico o palmitoleico.

Más preferentemente, los mencionados ácidos son mezclas de ácidos que pueden ser productos comercialmente disponibles o mezclas de ellos, que comprenden al menos 50 y más preferentemente al menos 70% en p/p de ácidos C₁₆ y/o C₁₈. Más específicamente, una composición de ácido oleico comercial puede comprender de 50 a 80% de ácido oleico (C₁₈ con una insaturación) y 5 a 15% de ácido palmítico (C₁₆ saturado)/ácido palmitoleico (ácido C₁₆ con una insaturación) y alrededor de 10-12% de ácido linoleico (ácido C₁₈ con dos insaturaciones). Como ejemplos de algunas composiciones de ácido oleico comerciales que son mezclas y adecuadas para el fin de la presente invención, los inventores pueden citar Nouracid 1880 y 1885 de OLEON que tiene de 75 a 80% de ácido oleico u OL-600 o PL-800 de P & G (Procter & Gamble) que tienen un contenido de ácido oleico de 56 a 75%. Más

50

55

específicamente, el ácido oleico utilizado en la parte experimental de esta descripción es de Protabo von la referencia VWR y tiene la siguiente composición detallada: 80,0% de ácido oleico, 11,2% de ácido linoleico, 5,8% de ácido palmítico y 1,3% de ácido esteárico.

5 De acuerdo con al menos una realización preferida, el mencionado ácido carboxílico orgánico puede ser una mezcla de al menos un ácido C₁ a C₄ con al menos un ácido C₁₆ a C₂₅ que transportan preferentemente al menos una insaturación etilénica. Una mezcla ajustada (seleccionando la longitud del ácido y/o el contenido de ácido y/o el número total de ácidos participantes en la mezcla), puede permitir comportamientos aplicativos hechos a medida finamente adaptados a casos concretos que presentan (se enfrentan) tanto problemas de compatibilidad como problemas de reducción de comportamiento aplicativos, si se usa solo (un único) un ácido. De hecho, este tipo de
10 problemas se puede encontrar, dependiendo, tanto de la naturaleza ácida y el contenido ácido y/o de la naturaleza del polímero sobre el cual se basa la mencionada dispersión acuosa a).

De hecho, el mencionado polímero de dicha dispersión acuosa a), de acuerdo con la presente invención, puede ser hidrófilo (denominado también polar) o hidrófobo (denominado también no polar). La clasificación de polímeros "hidrófilos" e "hidrófobos" de acuerdo con la presente invención se define sobre la base del "Índice hidrófilo" "HI" calculado, como se define a continuación, en la parte experimental. Generalmente, los inventores considerarán como "polímeros hidrófilos" los polímeros con HI calculados mayores que 15 (expresados en g/l).
15

En consecuencia a esta distinción de los mencionados polímeros en "hidrófilos o hidrófobos", se puede usar preferentemente el mencionado ácido b) de la siguiente manera dependiendo del mencionado carácter hidrófilo (véase a continuación en la parte experimental la definición correspondiente) del polímero en la mencionada dispersión a):
20

i) cuando el mencionado polímero es un polímero hidrófilo, con un HI de al menos 10 g/l, preferentemente de al menos 15 g/l, a continuación, el mencionado ácido orgánico se selecciona entre las mezclas de C₁-C₄ con C₁₆ a C₂₅ y
25

ii) cuando el mencionado polímero es un polímero hidrófobo con un HI de menos de 15 g/l, preferentemente de menos de 10 g/l, entonces, el mencionado ácido orgánico se selecciona entre C₁₆ y C₂₅.

En el primer caso, donde el mencionado polímero es un polímero hidrófilo (o definido también como polímero polar), el mencionado ácido b) es una mezcla de al menos un ácido C₁ a C₄ con al menos un ácido C₁₆ a C₂₅, transportando preferentemente el último al menos una insaturación etilénica, si se dirige preferentemente a un efecto intermedio y una mayor compatibilidad. En particular, se prefieren ácidos C₁₆ a C₂₅ si se dirigen preferentemente a un efecto plastificante permanente para los revestimientos, incluyendo revestimientos alimentarios, por ejemplo, revestimientos de queso, más concretamente, revestimientos de queso duro, o pinturas, barnices, tintas, o para adhesivos acuosos, o composiciones de cola, particularmente para una aplicación de envasado o para composiciones químicas para la construcción o para composiciones de tratamiento (dimensionamiento de fibras, tratamiento de cuero o textil). Normalmente, en aplicaciones de envasado, los homopolímeros de VAM (acetato de vinilo) estabilizados con acetato de polivinilo hidrolizado se formulan frecuentemente con plastificantes derivados de ftalatos en cantidades del 15 al 25%. En este caso concreto, los ácidos carboxílicos, como se define de acuerdo con la invención con una cantidad de 5 a 20%, pueden sustituir satisfactoriamente los mencionados plastificantes de ftalato, sin las conocidas desventajas relacionadas con el uso de ftalatos.
30
35

Para aplicaciones adhesivas y para el uso de aplicaciones de polímeros con una T_g elevada (T_g > 20°C o MFFT > 25°C) el contenido de ácido b) (relación en peso con respecto a la dispersión acuosa a)) puede variar preferentemente de 5 a 30%, más preferentemente de 10 a 20%. Para otras aplicaciones de revestimiento con T_g poliméricas bajas (T_g < 20°C o MFFT < 25°C), tal como en revestimientos protectores o en pinturas, barnices o tintas y más concretamente en revestimientos alimentarios, más preferentemente en revestimientos de queso (incluyendo queso duro) o en revestimientos de salchichas, el contenido del mencionado ácido b) varía preferentemente de 0,05 a 10% y más preferentemente de 0,1 a 10% e incluso de forma más preferente de 0,1 a 5%, dependiendo dicho contenido de la T_g o MFFT inicial del mencionado polímero (referido a T_g o MFFT sin ser ácido b)).
40
45

En el segundo caso, cuando el mencionado polímero es un polímero hidrófilo (definido también como no polar), el mencionado ácido b) se selecciona entre ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C₁₆ a C₂₅. Las composiciones correspondientes son particularmente adecuadas para composiciones de revestimientos protectores que incluyen pinturas, barnices, tintas, o composiciones de revestimientos alimentarios incluyendo composiciones de revestimientos alimentarios extraíbles o despleables, preferentemente composiciones de revestimientos de queso (incluyendo queso duro) o composiciones de envasado, o composiciones químicas para la construcción, o composiciones adhesivas o de cola, o composiciones de tratamiento (dimensionamiento de fibras, tratamiento de cuero o textil) que tienen carácter hidrófobo potenciado y propiedades mecánicas específicas controladas.
50
55

El mencionado polímero de la dispersión acuosa a) puede ser cualquiera entre homopolímeros y/o copolímeros vinílicos u homopolímeros y/o copolímeros acrílicos. Más específicamente, los mencionados homopolímeros vinílicos son homopolímeros de ésteres de vinilo, preferentemente ésteres de vinilo derivados de la reacción del alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos C₂ a C₁₂, tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo o butirato de vinilo o versatato de vinilo, y los mencionados copolímeros son copolímeros de estos ésteres de vinilo con al menos uno de los siguientes comonómeros: etileno, ácido maleico o ácido fumárico o ésteres de ácido maleico o ácido fumárico (maleatos o fumaratos) con monoalcoholes C₁ a C₁₂, o con comonómeros acrílicos, este término significa comonómeros de acrilatos y metacrilatos. En lo que se refiere a los mencionados homopolímeros y/o copolímeros acrílicos, son homopolímeros y/o copolímeros de ésteres acrílicos, preferentemente acrilatos de alquilo C₁ a C₁₈ más preferentemente acrilatos de alquilo C₁ a C₁₂, este término, significa acrilatos y metacrilatos, y sus copolímeros son aquellos con estireno y/o ésteres de vinilo, tal como se ha definido anteriormente.

El mencionado polímero se considera que es un polímero hidrófilo cuando el Índice hidrófilo HI que se define a continuación en la descripción es mayor de 15 g/l. Los polímeros hidrófilos adecuados pueden incluir entre otros: homopolímeros de acetato de vinilo y/o copolímeros de acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo predominante (significando "contenido de acetato de vinilo" < 50% en p/p sobre el peso total del monómero). Los copolímeros hidrófobos de acetato de vinilo tienen menos de 25%, preferentemente menos de 20% de acetato de vinilo.

La dispersión polimérica acuosa a) de acuerdo con la invención se puede obtener mediante polimerización en emulsión de una composición monomérica que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, siendo estos monómeros los precursores de la estructura polimérica, como se ha definido anteriormente. El mencionado monómero etilénicamente insaturado puede ser al menos uno de los monómeros y/o comonómeros que se han mencionado anteriormente y/o al menos uno de los siguientes:

- ésteres de ácido met(acrílico) de monoalcoholes C₁ a C₁₈, tal como (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de etilo, o
- diésteres de (met)acrilato o monoésteres de dioles C₂ a C₆, que corresponden a (met)acrilatos de hidroxialquilo (C₂-C₆), o
- acrilatos de uretano o epoxiacrilatos o acrilatos de poliéster o poliéter,
- monómeros funcionales tales como: ácido o anhídrido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilato de glicidilo, N-metilol (met)acrilamida, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de acetoacetoxi etilo, diacetona acrilamida, (met)acrilato de diacetona, (met)acrilonitrilo, ácido o anhídrido itacónico, ácido o anhídrido maleico, ácido fumárico, vinil glicidil éter,
- ésteres de alcohol vinílico, tales como acetato de vinilo, versatato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, y acetoacetato de vinilo, acetoacetato de alilo,
- monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno,
- olefinas tales como etileno,
- ésteres de maleatos y/o fumaratos o diésteres de alcoholes C₁-C₁₂ preferentemente de alcoholes C₂ a C₁₀, en particular ésteres de maleatos de dialquilo en C₁-C₁₂ preferentemente C₂-C₁₀ tales como maleatos y/o fumaratos de dibutilo.

La mencionada dispersión polimérica acuosa se estabiliza con al menos un tensioactivo, seleccionado entre tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos no iónicos y puede estabilizarse adicionalmente con algún coloide protector alrededor de las partículas poliméricas, seleccionado entre: acetato de polivinilo parcial o completamente hidrolizado, denominado también derivados de tipo alcohol polivinílico o celulosa.

Una segunda materia sujeto de la presente invención se refiere a un proceso para preparar la mencionada dispersión acuosa de la invención.

El mencionado proceso comprende al menos las siguientes etapas esenciales:

- i) preparar una dispersión polimérica acuosa a) como se define anteriormente de acuerdo con la invención, ya sea mediante polimerización en emulsión o dispersando en agua un polímero preformado,
- ii) añadir a la mencionada dispersión polimérica acuosa al menos un ácido carboxílico orgánico b) como se ha

definido anteriormente de acuerdo con la invención y cuando (si) el mencionado ácido está en estado sólido a temperatura ambiente; a continuación, calentarlo hasta un estado líquido antes de añadirlo a la misma temperatura a la dispersión acuosa precalentada a), y opcionalmente, antes de añadirlo, diluirlo en agua,

iii) mezclar la dispersión acuosa a) y el ácido b) para obtener una dispersión acuosa homogénea,

5 iv) ajustar el pH de dicha dispersión acuosa para favorecer la forma ácida de dicho ácido carboxílico b).

Otra materia sujeto de la invención es una composición para uso final que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define anteriormente de acuerdo con la invención, o como se puede obtener mediante el proceso de preparación anteriormente definido de acuerdo con la presente invención. "Composición para uso final" significa "composición o formulación aplicativa para uso final en aplicaciones específicas". La mencionada
10 composición para uso final puede ser una composición de revestimiento acuosa tal como una pintura o barniz o tinta acuosa o puede ser una composición (formulación) de cola o adhesiva acuosa particularmente para madera o puede ser una composición de dimensionamiento de fibras (tal como una fibra de vidrio) o una composición de tratamiento de cuero o una composición de tratamiento textil (fibras tejidas o no tejidas) o una composición de revestimiento alimentario protector o una composición química para la construcción, tal como hormigón, mortero, una composición
15 selladora o de impermeabilización.

De acuerdo con una realización específica de la composición para uso final, la invención comprende una dispersión acuosa a) como se define de acuerdo con la invención, con un ácido b) seleccionado entre al menos uno de: ácido fórmico o ácido acético o ácido propanoico o ácido láctico. Dicha composición para uso final es más particularmente adecuada para composiciones adhesivas o de cola acuosa para revestimientos protectores de madera o para
20 revestimientos protectores alimentarios, más particularmente revestimientos protectores alimentarios, preferentemente para revestimientos de queso (incluyendo queso duro) o revestimientos de salchichas. En este caso, el polímero de la mencionada dispersión polimérica acuosa a) es preferentemente un polímero hidrófilo (polar) que se define como tal por un índice hidrófilo HI (véase la definición a continuación) de al menos 10, preferentemente al menos 15 g/l. En el caso de revestimientos protectores, para aplicaciones de revestimientos
25 industriales y revestimientos alimentarios, más particularmente para revestimientos de queso, como dispersión polimérica acuosa adecuada de acuerdo con la invención puede seleccionarse una dispersión polimérica que contenga en la mencionada dispersión a), un polímero hidrófilo seleccionado entre copolímeros de VAM, preferentemente entre copolímeros de VAM con ésteres de maleato y/o ésteres de fumarato de alcoholes C₁ a C₁₂, y un ácido b) seleccionado entre ácidos C₁-C₂₅, o de sus mezclas con ácidos C₁-C₄. Particularmente para
30 revestimientos alimentarios y más particularmente para revestimientos de queso, los mencionados ácidos b) se seleccionan entre ácidos C₁₆₋₂₅ o sus mezclas. Están preferentemente etilénicamente insaturados con al menos una insaturación etilénica.

Para la mencionada aplicación de revestimientos alimentarios, la relación en peso del ácido b) con respecto al polímero de la mencionada dispersión a) es preferentemente de 0,1 a 5%.

35 Más preferentemente para revestimientos protectores extraíbles o despegables, ya sean revestimientos industriales (pinturas, tintas, barnices, revestimientos de envasado) o revestimientos alimentarios tales como revestimientos de queso, la dispersión polimérica acuosa contiene un ácido b), seleccionado entre ácidos C₁₆-C₂₅ o de sus mezclas con ácidos C₁-C₄. Más particularmente en revestimientos alimentarios y más específicamente en revestimientos de queso, las dispersiones adecuadas preferidas son copolímeros de acetato de vinilo y maleatos o fumaratos,
40 preferentemente maleatos o fumaratos de dialquilo C₁ a C₁₂, más particularmente maleato de dibutilo en proporción con acetato/maleato de vinilo 75/25 a 55/45, estabilizándose la suspensión tanto con un tensioactivo como con coloides protectores, tales como alcoholes polivinílicos o derivados de celulosa tales como éteres celulósicos, polimerizados en emulsión con una Tg polimérica de 25 a 5°C, una MFFT de 15 a 5°C. Estos copolímeros se formulan generalmente con colorantes o pigmentos adecuados para alimentos, espesantes, reguladores del pH y
45 agentes antimicóticos tales como natamicina, estabilizantes rédox y otros aditivos alimentarios normales así como composiciones de revestimientos alimentarios bien conocidos por una persona experta en la materia. Algunos de los aditivos adecuados para composiciones de revestimientos alimentarios se ilustran en el documento CA 2463199 (página 8, línea 31 a la página 9, línea 17).

De acuerdo con otra realización concreta de la presente invención, la mencionada composición para uso final
50 comprende una dispersión acuosa, como se define anteriormente de acuerdo con la invención, que comprende un ácido carboxílico orgánico b) seleccionado entre los ácidos C₁₆ a C₂₅ o sus mezclas con los ácidos C₁-C₄ que se han definido anteriormente. La mencionada composición para uso final es más concreta y preferentemente una composición adhesiva de envasado o una composición de revestimiento protector, incluyendo composiciones de revestimiento protectoras extraíbles o despegables, más específicamente en aplicaciones alimenticias tales como en
55 revestimientos alimentarios tales como revestimientos de queso, o envases o en la protección temporal de sustratos específicos. El término "extraíble" o "despegable" debería considerarse significando "extraíble con una fuerza de sollicitación pequeña o muy pequeña", lo que significa que el revestimiento tiene una adhesión controlada y de forma relativa suficientemente baja y se adhiere al sustrato revestido, de modo que por simple rasgado con la mano y la

fuerza de tracción aplicada sobre el revestimiento, el mencionado revestimiento se despegar. Más específicamente, revestimientos despegables o extraíbles, particularmente los revestimientos protectores (revestimientos industriales tales como pinturas, tintas o barnices y los revestimientos alimentarios tales como revestimientos de queso) se pueden obtener con composiciones de revestimiento específicas que comprenden una dispersión acuosa a) como se define anteriormente, que contiene un ácido b) seleccionado entre ácidos C₁₆ a C₂₅ o sus mezclas con ácidos C₁-C₄ como se define anteriormente. Las composiciones de revestimiento alimentarias y más particularmente las composiciones de revestimiento de queso son un caso más específico de estas composiciones de revestimiento. Los revestimientos de queso, particularmente los revestimientos de queso duro obtenidos con dicha composición de revestimiento, permiten concretamente que el revestimiento resultante tenga; una propiedad de despegamiento mejorada, una reducción de la tendencia de fluencia, sin significativa tendencia a adherirse. Esto es particularmente válido para ácidos b) seleccionados a partir de ácidos grasos en C₁₆ a C₂₅ (tal como ácido linoleico o ácido oleico y otros isómeros o ácidos C₁₆-C₂₅ preferidos como se ha definido anteriormente) y/o sus mezclas con ácidos C₁-C₄ (tales como ácido acético). En este caso, la dispersión polimérica acuosa a) es preferentemente como se ha definido para los revestimientos alimentarios y más preferentemente para los revestimientos de queso, en los párrafos anteriores. Por consiguiente, el uso de un ácido b) seleccionado entre C₁₆-C₂₅ añadido en una dispersión polimérica a) tal como se define de acuerdo con la invención, mejora la despegabilidad del revestimiento dando como resultado la aplicación de la dispersión polimérica resultante a un sustrato y el secado del revestimiento. Esto es de particular interés en los revestimientos protectores industriales, tales como pinturas, tintas, barnices así como para aplicaciones de revestimientos alimentarios tales como en revestimientos de queso.

Por lo tanto, es un sujeto adicional de la presente invención, un método para mejorar la despegabilidad de un revestimiento protector industrial o de un revestimiento protector alimentario que se aplica a un sustrato sólido, siendo resultante el mencionado revestimiento de la aplicación a un sustrato y del secado de una dispersión polimérica acuosa que se define de acuerdo con la presente invención, donde, el mencionado método comprende las etapas de añadir y mezclar con la mencionada dispersión polimérica a) como se define anteriormente, un ácido orgánico b) seleccionado entre ácidos C₉ - C₂₅, preferentemente entre ácidos C₁₆-C₂₅ y a continuación secar el revestimiento aplicado sobre el sustrato.

Otra materia sujeto de la invención es el uso de al menos una dispersión acuosa como se define anteriormente, de acuerdo con la invención, en composiciones para uso final, más particularmente en las composiciones de revestimientos acuosos seleccionadas entre pinturas, barnices, tintas, o para el uso en colas acuosas o composiciones adhesivas, particularmente para madera, o en composiciones químicas para la construcción, tal como hormigón, mortero, composiciones selladoras o de impermeabilización o en composiciones de dimensionamiento de fibras o en composiciones de tratamiento textil o en cuero, o en revestimientos alimentarios (protectores), más particularmente en revestimientos de queso o salchichas o en envases, particularmente, en envases alimentarios o en la protección temporal de sustratos específicos.

Más particularmente, cuando el ácido carboxílico orgánico b) se selecciona entre ácido fórmico o ácido acético o ácido propanoico o ácido láctico, el uso más adecuado es en adhesivos o composiciones acuosas de cola para la madera y en composiciones de revestimientos alimentarios, mientras que cuando se selecciona entre ácidos C₁₆ y C₂₅, el uso más adecuado es tanto en adhesivos de envase que incluyen envases alimentarios o en revestimientos protectores, incluyendo revestimientos protectores extraíbles tanto para revestimientos alimentarios como para envases o para la protección temporal (provisional) de sustratos específicos, para evitar el contacto oxidante con el aire o para evitar la exposición a la luz.

Una materia sujeto final de la presente invención es la de sustratos revestidos o tratados resultantes de la aplicación y filmificación de al menos una capa de al menos una composición para uso final, incluyendo el revestimiento o el adhesivo o cola acuosos u otras composiciones de tratamiento como se define anteriormente de acuerdo con la presente invención, sobre un sustrato, más particularmente sobre sustratos seleccionados entre madera, metal, plástico, papel, cartoncillo, vidrio, hormigón, cuero, fibras textiles (incluyendo tejidas y no tejidas) o naturales o fibras sintéticas o alimentarias, tales como quesos, salchichas, frutas. Más específicamente, un revestimiento protector extraíble es parte de la presente invención, como resultante de la aplicación y filmificación de al menos una capa de al menos una composición de revestimiento protectora para uso final de la presente invención, que comprende al menos una dispersión polimérica como se define de acuerdo con la presente invención, y que comprende ácidos C₁₆-C₂₅ b), más preferentemente, estos ácidos transportan al menos una insaturación etilénica, u opcionalmente mezclas de ácidos C₁ a C₄ con ácidos C₁₆-C₂₅ b) que transportan al menos una insaturación etilénica.

Los presentes ejemplos pueden ilustrar la presente invención y sus comportamientos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de las dispersiones poliméricas acuosas:

- Condiciones de adición y ensayo de compatibilidad del ácido b): con la dispersión acuosa a) y con el polímero

sobre el cual se basa

El ácido debe seleccionarse para que sea compatible con el polímero en el estado líquido y con la dispersión a). "Compatible con la dispersión a)" significa que cuando se añade con ácido b), la mencionada dispersión a) debe ser estable en términos de evolución de la viscosidad en el tiempo, sin mostrar arenas (de acuerdo con el método normalizado n.º ISO 4576), sin desmezclar, lo que significa ni evolución de la viscosidad en el tiempo ni floculación. "Compatible con el polímero" significa que cuando se filmifica en el estado seco sólido, la película polimérica que se obtiene después del secado, es homogénea y no muestra defectos visuales. De hecho, tiene el mismo aspecto que el polímero de partida inicial sin la adición de ácido.

5

10

Los ácidos líquidos, más particularmente los ácidos de cadena corta como los ácidos C₁-C₈, se añaden lentamente en lentejas (dispersión a)), en agitación, para evitar los fenómenos de floculación en la dispersión, sensibles a la fuerza del ácido. En tal caso, se pueden diluir en agua antes de añadirse a la dispersión a).

15

Para la adición de ácidos en forma de polvo, es más fácil calentar la dispersión a), a alrededor de 60°C, antes de la incorporación del ácido con agitación. De forma alternativa, los ácidos sólidos, similares al ácido decanoico, deben calentarse a una temperatura superior a la de su punto de fusión antes de incorporarse a la dispersión a) precalentada. Si la dispersión a) es demasiado sensible a la fuerza del ácido, puede diluirse previamente en agua.

- pH

Las medidas pueden llevarse a cabo siguiendo el método ISO 976.

- Contenido de sólidos

De acuerdo con el método ISO 3251.

20

- Viscosidad

De acuerdo con el método ISO 2555.

Caracterización de las películas poliméricas:

25

Se ensayaron los efectos coalescentes y plastificantes de los diferentes ácidos b) en dispersiones poliméricas a), basadas en diferentes composiciones poliméricas, midiendo la temperatura mínima de formación de película (MFFT), la temperatura de transición vítrea (Tg) y las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura) correspondientes a las formulaciones relacionadas.

- Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

30

Las muestras procedentes de las dispersiones se secan en una sala con aire acondicionado (23°C/50% de humedad relativa HR) para evaporar los contenidos volátiles. Se realizan las mediciones de la Tg en un dispositivo DSC7 (de Perkin Elmer) utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min con dos barridos consecutivos desde - 40 a 120°C. El primer barrido permite eliminar el disolvente residual, la relajación y el envejecimiento físico del polímero, los valores de la Tg relacionados se determinan a partir del segundo barrido.

- Temperatura mínima de formación de películas (MFFT)

Las medidas se han llevado a cabo siguiendo el método ISO 2115.

35

- Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

40

Las probetas ensayadas se prepararon de acuerdo con el método DIN 53448B a partir de las dispersiones originales. Se secaron en una sala con aire acondicionado (23°C/50% de HR) para evaporar los contenidos volátiles. Las películas tienen alrededor de 1000 µm de espesor y las probetas punzadas tienen dimensiones útiles de 5x30 mm. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se miden con un dinamómetro Zwick Z020 equipado con una celda de 200 N en una sala con aire acondicionado (23°C/50% de HR) a 50 mm/min. Se tiene en cuenta el espesor exacto de cada muestra para los cálculos.

Ácidos carboxílicos orgánicos b) en diversas dispersiones poliméricas a) y carácter hidrófilo (Índice) del polímero correspondiente

A fin de tener un efecto sobre la disminución de la MFFT, el ácido debe seleccionarse con respecto a su carácter

hidrófilo, teniendo en cuenta el carácter hidrófilo del polímero. Los ácidos de cadenas de carbono cortas son los más hidrófilos y los ácidos de cadenas de carbono largas son los más hidrófobos.

En consecuencia, los ácidos de cadenas cortas son los más eficaces para disminuir la MFFT de los polímeros hidrófilos (denominados también polímeros polares) mientras que los ácidos de cadenas largas son más eficaces para disminuir la MFFT de polímeros hidrófobos (véase a continuación la definición de acuerdo con la invención).

Se pueden usar mezclas de diferentes ácidos para aumentar la compatibilidad con el polímero, y de esta manera, la eficacia coalescente y de plastificación. El carácter hidrófilo de un polímero puede estar correlacionado con la solubilidad en agua de sus componentes monoméricos. Puede determinarse de esta manera un "índice hidrófilo" HI dependiendo de la composición del monómero y de la solubilidad en agua de cada uno de los componentes monoméricos, utilizando la siguiente fórmula notificada (para un copolímero de dos monómeros M₁ y M₂, pero puede extrapolarse a más de dos monómeros sobre el mismo principio de una solubilidad monomérica promedio en peso calculada a partir de solubilidades monoméricas individuales conocidas). No se han considerado las concentraciones monoméricas menores de 2,5% en peso. Índice hidrófilo

$$\text{Índice Hidrófilo HI} = x_1 \cdot s_1 + x_2 \cdot s_2,$$

15 con:

x₁, x₂: fracción en peso de monómeros M₁ y M₂ respectivos en la composición monomérica M₁ + M₂
s₁, s₂: solubilidades a 25°C en g/l de monómeros respectivos M₁ y M₂

La solubilidad S_i del monómero en agua para un monómero M_i se expresa en g/l a 25°C de acuerdo con la BASE DE DATOS REGISTRY proporcionada en línea por CAS (Chemical Abstracts Series) y disponible en el HOST STN, con valores de solubilidad calculados (g/l a 25°C) mediante el programa informático ACD/labs V8.14, de acuerdo con el proveedor.

Por consiguiente, los inventores pueden considerar como polímeros "hidrófilos" (denominados también "polares"), aquellos con un HI calculado de al menos 15 g/l a 25°C y como "hidrófobos" (no polares) aquellos con menos de 15 g/l, sobre la base de solubilidades en agua individuales como se muestra por ejemplo en la siguiente Tabla 1.

25

Tabla 1:

ACN	VAM	MA	MMA	EA	GMA	EMA	BA	BMA	STY	DBM	2EHA	DOM
99,2	50	46	15	15	12	5,1	1,8	0,64	0,39	0,16	0,048	0,00068

ACN: acrilonitrilo, VAM: acetato de vinilo, MMA = metacrilato de metilo, GMA: metacrilato de glicidilo, MA: acrilato de metilo, EA: acrilato de etilo, EMA: metacrilato de etilo, BA: acrilato de butilo, BMA: metacrilato de butilo, STY: estireno, DBM: maleato de dibutilo, 2EHA: acrilato de 2-etil hexilo, DOM: maleato de di n-octilo.

Las siguientes Tablas 2 y 3 muestran las diversas dispersiones poliméricas a) examinadas con su correspondiente HI y otras características (Tabla 2) y los ácidos b) añadidos y su efecto sobre la MFFT (Tabla 3).

Tabla 2:

Dispersión polimérica a)*	Composición monomérica	Estabilización	pH	Contenido de sólidos (%)	Viscosidad (mPa.s)	Tg (°C)	MFFT (°C)	Índice Hidrófilo HI calculado (g/l)
Craymul 1309	100% de VAM (acetato de vinilo)	HEC	4,5	54	2000	37	15	50
Craymul 1345 S	80% de VAM 20% de MMA (metacrilato de metilo)	A / NI	4,0	45	50	36	25	43

ES 2 625 859 T3

Dispersión polimérica a)*	Composición monomérica	Estabilización	pH	Contenido de sólidos (%)	Viscosidad (mPa.s)	Tg (°C)	MFFT (°C)	Índice Hidrófilo HI calculado (g/l)
Craymul 4374	76% de VAM 24% de DBM (maleato de di-n-butilo)	PVOH	4,5	57	8000	23	13	38
Craymul 2741	50% de MMA 50% de BA (acrilato de butilo)	A / NI	8,5	46	50	24	19	8,4
Craymul 2423	50% de STY (estireno) 50% de BA	A / NI	8,0	50	10000	18	20	1,1
Craymul 5432	65% de STY 35% de 2-EHA	A / NI	7,0	50	3000	33	36	0,27

* Cray Valley suministra todas las dispersiones acuosas de Craymul

Tabla 3:

Dispersión polimérica a)	MFFT de la dispersión polimérica a) (°C)	Adición posterior de ácido (% en p/p con respecto a a)+b) total)	pH final de la medición	pKa del ácido b)	MFFT (°C de la mezcla (a)+b))
Craymul 1309	15	2% de ácido fórmico	2,3	3,75	10
Craymul 1345S	25	1% de ácido acético	3,5	4,76	18
		2% de ácido acético	2,9	4,76	13
		2% de ácido octanoico	3,8	4,89	10
		2% de ácido oleico	3,8	5,02	25
		1% de ácido acético + 1% de ácido oleico	3,4	4,76/5,02	14
Craymul 4374	13	2% de ácido acético	3,8	4,76	2,5
		2% de ácido octanoico	4,7	4,89	1
		2% de ácido oleico	4,7	5,02	7
Craymul 2741	19	2% de ácido fórmico	2,8	3,75	12
		2% de ácido oleico	6,9	5,02	9
Craymul 2423	20	1% de ácido acético	4,6	4,76	20
		2% de ácido acético	4,3	4,76	20
		2% de ácido octanoico	6,6	4,89	0
		2% de ácido oleico	7,2	5,02	13

Dispersión polimérica a)	MFFT de la dispersión polimérica a) (°C)	Adición posterior de ácido (% en p/p con respecto a a)+b) total)	pH final de la medición	pKa del ácido b)	MFFT (°C de la mezcla (a)+b))
Craymul 5432	36	2% de ácido acético	4,3	4,76	34,5
		5% de ácido acético	3,9	4,76	32
		2% de ácido octanoico	6,5	4,89	23
		5% de ácido octanoico	6,3	4,89	8
		2% de ácido oleico	6,8	5,02	27
		5% de ácido oleico	6,4	5,02	13

Efecto del ácido b) sobre la MFFT, Tg y comportamientos mecánicos:

- Los ácidos de cadena corta hasta C₈ se considera que actúan como compuestos orgánicos volátiles latentes (VOC) debido a su punto de ebullición menor de 250°C. Esta categoría de ácidos debería evaporarse de la película y disminuirá la MFFT permitiendo la filmificación mejorada (fácil), pero la Tg adecuada del polímero se recuperará finalmente tras la evaporación (de dicho ácido), que tiene el valor de la Tg del polímero puro sin ningún agente plastificante. De este modo, la Tg final y los comportamientos mecánicos globales en el revestimiento final no se ven alterados por el mencionado ácido, dado su evaporación final latente y eficaz (eliminación). Puede decirse que los ácidos de cadena corta (en C₁-C₈) están actuando como agentes coalescentes con un efecto plastificante temporal.
- 10 Los ácidos con cadenas de C₉ y superiores tendrán una tendencia mayor a permanecer en la película, de tal manera que la MFFT disminuirá, pero también la Tg disminuirá permanentemente, más o menos dependiendo del ácido utilizado: actúan como plastificantes permanentes. La Tabla 4 siguiente muestra los efectos comparativos del ácido oleico, representando el intervalo C₉-C₂₅, con respecto a los ácidos acético y octanoico, para el intervalo C₁-C₈.

Tabla 4:

Dispersión polimérica a)	Adición posterior de ácido (% en p/p vs a)+b))	Tg (°C)	Inmediatamente		Tras el envejecimiento durante 1 semana a 60°C		
			Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tg (°C)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
Craymul 4374	ninguno	23	13,8	310	24	14	255
	2% de ácido acético	15	4,5	485	20	11	305
	2% de ácido octanoico	17	5,5	570	17	7	405
	2% de ácido oleico	20	11	395	20	12,0	355

15 Efecto coalescente y plastificante y variación del pH:

La función ácido se considera responsable del efecto plastificante, de tal manera que el pH debe ser menor que el pKa del ácido, a fin de mantener la mencionada función bajo su forma ácida y dar como resultado por consiguiente un efecto plastificante. Esto es particularmente válido para ácidos de cadena corta.

En el caso de ácidos de cadena larga, la cadena de hidrocarburo puede contribuir también al efecto plastificante.

- 20 En la Tabla 5 se muestran los resultados comparativos, para el ácido acético y el ácido oleico cuando varían el pH, ajustándolo con una solución acuosa de NaOH.

Tabla 5:

Dispersión polimérica a)	MFFT (°C) de la dispersión polimérica a)	Adición posterior de ácido (% en p/p)	pH (como se ajusta con una solución acuosa de NaOH*)	MFFT (°C) de la mezcla (a)+b))
Craymul 4374	12	2% de ácido acético	3,0	3
		2% de ácido acético	4,4*	10
		2% de ácido acético	5,3*	12
		3,8% de acetato de sodio	5,3*	12
		2% de ácido oleico	4,7	7
		2% de ácido oleico	6,1*	9
		Sin ácido	4,5	13

Acabados adhesivos de madera basados en acetato de polivinilo y características:

En general, para aplicaciones de adhesivos para madera donde se requiere resistencia al agua, se usan dispersiones de acetato de vinilo y N-metilol acrilamida. Estos copolímeros contienen solo una pequeña cantidad de N-metilol acrilamida, alrededor del 1% se polimerizan en emulsión en presencia de tensioactivos y alcohol polivinílico como coloide protector. Los copolímeros obtenidos se consideran como hidrófilos y tienen un índice HI de aproximadamente 15 g/l y generalmente tienen una Tg de alrededor de 35°C y una MFFT de alrededor de 15°C, la MFFT disminuye usualmente a una temperatura inferior a 10°C para mejorar la formación de películas a bajas temperaturas, añadiendo un agente coalescente, utilizándose comúnmente acetato de diglicol butilo (BDGA). Se añaden también sales de aluminio durante la formulación de estos copolímeros (es típico un 2% de cloruro de aluminio) para actuar como agentes de reticulación física entre los grupos hidroxilo y de esta manera aumentar la resistencia al agua.

En una dispersión típica como se describe anteriormente, se llevaron a cabo ensayos sustituyendo parcial y totalmente el acetato de diglicol butilo por ácido acético.

Tabla 6: composiciones adhesivas para madera

	Agente coalescente	% en peso	MFFT (°C)	D3-3 (N/mm ²)	Test de fluencia (%)	Watt 91 (N/mm ²)
A: formulación típica	BDGA	2,3	6	2,1	30	6,5
B: formulación de acuerdo con la invención con sustitución parcial de BDGA por ácido acético	BDGA / CH ₃ COOH 50/50	2,3	6	2,8	100	7,2
C: formulación de acuerdo con la invención sustituyendo totalmente BDGA por ácido acético	CH ₃ COOH	2,3	6	2,8	100	7,3

Descripción de los ensayos usados:

• Ensayo D3-3 de resistencia al agua

Las medidas se han llevado a cabo siguiendo la clasificación EN 204. Se obtienen las uniones adhesivas encolando dos muestras de madera de haya con una prensa neumática como se notifica en EN 205. Se requiere una resistencia a la tracción > 2 N/mm² para pasar el ensayo.

• WATT 91: Ensayo de temperatura del adhesivo para madera

Este ensayo permite obtener la resistencia al calor de uniones adhesivas no estructurales y se describe en la norma

EN 14257. El ensayo se lleva a cabo en muestras normalizadas que se mantienen durante una hora a 80°C y se prueban inmediatamente para la resistencia a la tracción. Se pasa el ensayo si la resistencia a la tracción es > 7 N/mm².

• Ensayo de fluencia

5 Las medidas se han llevado a cabo siguiendo el método MU 700: 85.

Este ensayo proporciona una indicación de la resistencia de una unión adhesiva no estructural a cargas estáticas. Se pasa el ensayo si al menos un 80% de las muestras resiste la carga después de 21 días.

Conclusión sobre los resultados comparativos de la Tabla 6:

A fin de disminuir su MFFT, las colas para madera contienen generalmente un agente coalescente.

10 Siguiendo la invención, la sustitución parcial o total del acetato de diglicol butilo por ácido acético permite tener una MFFT idéntica, y debido a la mayor volatilidad del ácido acético, se observa un aumento de los comportamientos mecánicos. Esta recuperación de los comportamientos intrínsecos de polímero permite pasar bien los ensayos D3-3, la resistencia a la fluencia y Watt 91 para las colas para madera.

15 Efecto de la presencia de un ácido orgánico b) en la dispersión polimérica acuosa a) como se define de acuerdo con la invención, sobre los comportamientos de los revestimientos de queso

Se preparó una composición de revestimiento de queso añadiendo a la dispersión acuosa Craymul 4378 (copolímero VAM/DBM 65/35) en agua para ajustar la viscosidad y el ácido orgánico b) y mezclando los componentes. La tabla 7 siguiente muestra las composiciones resultantes como se sometieron a ensayo para el revestimiento de queso.

Tabla 7: composiciones para revestimiento de queso probadas

Dispersión polimérica a)	Adición posterior de ácido b) (en p/p con respecto a a)+b) total)	Temperatura (°C)	pH	Sólidos secos (%)	Viscosidad * [mPas]
Craymul 4378	No	21,5	4,44	39,7	3420
Craymul 4378	0,5% de ácido acético	21,5	4,14	39,9	2840
Craymul 4378	2% de ácido acético	21,5	3,31	39,9	3860
Craymul 4378	1% de ácido linoleico	21,5	4,26	39,8	3180
Craymul 4378	2% de ácido linoleico	21,5	4,22	40,0	2960
Craymul 4378	1% de ácido linoleico + 1% de ácido acético	21,5	3,37	39,5	3360

*Medición de la viscosidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2555, Brookfield LVDV-E, husillo 4, 30 rpm

20 Quesos cilíndricos holandeses, tipo Gouda 48+, producidos por Frico Cheese (Gerkesklooster, Países Bajos) con un peso nominal de 4,5 kg se revistieron con revestimiento de queso. Específicamente, en el caso de los ejemplos, 3 días después de que se produjeran los quesos y unas pocas horas después que los quesos salieran del baño de salmuera, se colocaron sobre estantes de madera, y la mitad superior se revistió mediante aplicación manual usando una esponja. El revestimiento se dejó secar, los quesos se voltearon y se repitió el procedimiento de revestimiento hasta que los quesos alcanzaron la edad de 29 días. Más precisamente, se empleó el siguiente calendario: a la edad de 3, 4, 7, 10, 14, 16, 18, 21, 23, 25 y 29 días los quesos se voltearon y se revistieron. La cantidad total de revestimiento varió entre 15 y 5 g dependiendo de la edad del queso. Los quesos se almacenaron a una temperatura de 13°C y una humedad del 83%.

30 Se evaluaron las propiedades de los revestimientos de queso a la edad de 13 días después de la producción. Se evaluaron las propiedades de despegado a la edad de 29 días.

La Tabla 8 siguiente resume las propiedades de revestimiento de quesos de los quesos tratados con las diferentes composiciones de revestimiento, como se ha mencionado en la tabla anterior. Se evaluaron las propiedades de revestimiento de quesos de acuerdo con el siguiente sistema de puntuación:

- 0 = no presente
- 1 = ligeramente presente
- 2 = presente
- 3 = significativamente presente
- 4 = muy presente

Tabla 8: comportamientos de revestimientos de queso

Composición de referencia del revestimiento ^a	Virado		Fluencia ^d	Brillo ^e	Despegado ^f
	A estantería ^b	Tras apilado ^c	bajo tensión		
4378 ningún añadido	1	2	4	4	0
4378+0,5% de HAc	1	2	4	4	0
4378+2% de HAc	2	2	4	4	0
4378+1% de LA	2	2	0	4	3
4378+2% de LA	2	3	0	4	4
4378+1% de LA+1 % de HAc	2	2	1	4	3

a) 4378 = Craymul 4378, HAc = ácido acético, LA= ácido linoleico
 b) Adherencia a la estantería se define como la medida de la adhesión de un queso a la estantería de madera, y se evalúa por una persona experta en la materia.
 c) Adherencia tras apilado se define como la medida en que los quesos se adhieren entre sí tras el apilado de cuatro quesos uno sobre otro durante 5 horas en las condiciones de almacenamiento y se evalúa por una persona experta en la materia.
 d) Fluencia bajo tensión se define como la medida de fluencia del revestimiento tras empujar con el pulgar en el queso revestido, como se evalúa por una persona experta en la materia.
 e) El brillo se observa visualmente y se evalúa por una persona experta en la materia.
 f) El despegado se define como la capacidad del revestimiento de despegarse del queso tras hacer una marca cruzada en el queso revestido y despegar el revestimiento.

Sistema de puntuación para el despegado:

- 5
 - 0 = no se despeg
 - 1 = 0 a 2 cm²
 - 2 = 2-10 cm²
 - 3 = 10 a 50 cm²
 - 4 = > 50 cm²

10 Claramente, el revestimiento alimentario de acuerdo con la invención muestra reducción de la tendencia a la fluencia y la mejora de las propiedades del despegado sin aumentar significativamente la tendencia a la adherencia. Esto es particularmente válido para ácidos b) seleccionados entre ácidos grasos en C₉-C₂₅ y más preferentemente C₁₆ a C₂₅ tal como se ensayan el ácido linoleico o el ácido oleico y los isómeros y/o sus mezclas con ácidos C₁-C₄, tales como ácido acético.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa, caracterizada porque:
- comprende:
 - a) al menos un polímero en dispersión acuosa, que tiene una temperatura mínima de formación de películas (MFFT; medida de acuerdo con el método ISO 2115) entre 0 y 100°C,
 - b) de 0,05 a 30%, preferentemente de 0,1 a 30% en peso con respecto a la mencionada dispersión acuosa a), de al menos un ácido carboxílico orgánico seleccionado entre ácidos C₁₆ a C₂₅ o de sus mezclas con ácidos C₁-C₄,
 - el mencionado ácido carboxílico orgánico b) y su contenido en la mencionada dispersión acuosa se seleccionan para ser compatibles con la mencionada dispersión polimérica acuosa a) como tal, y con el mencionado polímero, como el propio polímero,
 - el mencionado ácido b) está presente en su forma ácida con el pH (medido de acuerdo con el método ISO 976) de la mencionada dispersión acuosa a) ajustándose para ser menor que el pKa del mencionado ácido carboxílico orgánico,
- y porque
- la mencionada dispersión a) tiene el contenido de sólidos (medido de acuerdo con el método ISO 3251) de 25 a 70%, preferentemente de 35 a 70% en p/p,
 - la relación en peso del ácido b) con respecto al mencionado polímero no excede del 50%.
2. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el mencionado ácido carboxílico está presente de 0,05 a 15%, preferentemente de 0,1 a 10%, más preferentemente de 0,1 a 5% en peso con respecto a la mencionada dispersión acuosa a).
3. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque la MFFT del mencionado polímero es como máximo de 25°C.
4. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el mencionado ácido carboxílico está presente de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 20% en peso con respecto a la mencionada dispersión acuosa a) y porque la MFFT del mencionado polímero en dispersión acuosa es mayor de 25°C, preferentemente de 30 a 70 °C.
5. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque:
- i) cuando el mencionado polímero es un polímero hidrófilo, con un HI de al menos 10 g/l, preferentemente al menos 15 g/l, entonces el mencionado ácido orgánico se selecciona entre C₁₆ a C₂₅ o entre mezclas de C₁-C₄ con C₁₆ a C₂₅ y
 - ii) cuando el mencionado polímero es un polímero hidrófobo con un HI de menos de 15 g/l, preferentemente de menos de 10 g/l, entonces, el mencionado ácido orgánico se selecciona entre C₁₆ y C₂₅.
6. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el mencionado ácido carboxílico orgánico se selecciona entre ácidos C₁₆ a C₂₅ y porque dicho ácido carboxílico orgánico incluye al menos una insaturación etilénica.
7. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o 5, caracterizada porque el mencionado polímero es un polímero hidrófilo con un HI de al menos 15 g/l y el mencionado ácido carboxílico orgánico se selecciona entre una mezcla binaria o ternaria de un ácido C₁ a C₄ con un ácido C₁₆ a C₂₅, conteniendo el último al menos una insaturación etilénica.
8. La dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, caracterizada porque la relación en peso del mencionado ácido es de 0,05 a 5%, preferentemente de 0,1 a 5% en peso con respecto a la mencionada dispersión a).
9. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el mencionado polímero se basa en cualquiera de los homopolímeros de monómeros acrílicos y/o en los copolímeros

solo de monómeros acrílicos o en los copolímeros de estireno-acrílico o en los homopolímeros y/o copolímeros del éster puramente de vinilo (ésteres de alcohol vinílico).

5 10. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el mencionado polímero es al menos uno de los homopolímeros de los ésteres de vinilo seleccionados entre acetato de vinilo o propionato de vinilo o butirato de vinilo o versatato de vinilo y/o al menos un copolímero de los mismos ésteres de vinilo con al menos uno de:

los comonómeros de maleato o comonómeros de acrílico o etileno.

10 11. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque la mencionada dispersión polimérica acuosa a) se estabiliza tanto con un coloide protector, seleccionado entre: acetato de polivinilo parcial o completamente hidrolizado (alcohol polivinílico), derivados de celulosa y/o con al menos un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos no iónicos.

15 12. La dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque el mencionado polímero es hidrófilo con un HI de al menos 15 g/l y se selecciona entre homopolímeros de acetato de vinilo y/o copolímeros de acetato de vinilo con un contenido predominante de acetato de vinilo o entre homopolímeros y/o copolímeros de acrílico.

13. La dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el polímero de la mencionada dispersión a) es hidrófilo y se selecciona entre copolímeros de acetato de vinilo (VAM), preferentemente copolímeros con ésteres de maleato y/o fumarato de alcoholes C₁ a C₁₂, y porque el mencionado ácido b) se selecciona entre ácidos C₁₆-C₂₅, o entre sus mezclas con ácidos C₁-C₄.

20 14. Proceso de preparación de la dispersión acuosa como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque comprende las etapas de:

i) preparar una dispersión polimérica acuosa a) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, ya sea mediante polimerización en emulsión o dispersando en agua un polímero preformado,

25 ii) añadir a la mencionada dispersión polimérica acuosa a) al menos un ácido carboxílico orgánico b) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, con, cuando el mencionado ácido es un sólido a temperatura ambiente, calentando este hasta un estado líquido antes de añadirlo, a la misma temperatura, a la dispersión acuosa a) precalentada, u opcionalmente antes de añadirlo, diluirlo en agua,

iii) mezclar la dispersión acuosa a) con ácido b), para obtener una dispersión acuosa homogénea,

30 iv) ajustar el pH de la dispersión polimérica acuosa a) a pH < pKa para favorecer la forma ácida del mencionado ácido carboxílico orgánico b).

15. Composición para uso final caracterizada porque comprende al menos una dispersión polimérica acuosa como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 u obtenible mediante un proceso como se define de acuerdo con la reivindicación 14.

35 16. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque es una pintura o barniz o tinta o cola o adhesivo acuoso o una composición química para la construcción, una composición de dimensionamiento de fibras o una composición de tratamiento de cuero o textil o una composición de un revestimiento protector seleccionado entre composiciones de revestimiento industrial o entre composiciones para revestimiento alimentario.

17. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, caracterizada porque es una composición de cola o adhesivo y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 7.

40 18. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, caracterizada porque es una composición de revestimiento protector, seleccionada entre una composición para revestimiento industrial protector o una composición para revestimiento alimentario protector y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 8.

45 19. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque es una composición adhesiva para envasado, una composición de dimensionamiento de fibras, una composición química para la construcción, una composición para tratamiento textil o de cuero o una composición para revestimiento industrial protector o una composición para revestimiento alimentario y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7.

20. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada porque es una composición para revestimiento protector extraíble seleccionada entre una composición para revestimiento industrial extraíble o despegable o una composición para revestimiento alimentario extraíble o despegable.
- 5 21. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque es una composición de barniz o tinta o pintura y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 4.
22. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque es una composición de barniz o tinta o pintura y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 3.
- 10 23. La composición de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque es una composición para revestimiento protector industrial o una composición para revestimiento protector alimentario y porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 13.
24. La composición de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizada porque la mencionada dispersión polimérica acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 13 y porque es una composición de revestimiento protector despegable o extraíble.
- 15 25. Uso de al menos una dispersión acuosa como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque está en pinturas barnices, tintas, colas, adhesivos acuosos, materiales de construcción, composiciones de dimensionamiento de fibras o composiciones de tratamiento textil o de cuero, revestimientos o envases alimentarios o en una protección temporal (provisional) para sustratos específicos o en revestimientos con una elevada Tg.
- 20 26. Uso de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizado porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 7 y porque el mencionado uso es en composiciones adhesivas acuosas o en composiciones de cola para madera y envases o porque la mencionada dispersión acuosa es como se define de acuerdo con la reivindicación 4 y porque el mencionado uso es para revestimientos con una elevada Tg.
- 25 27. Uso de una dispersión polimérica acuosa como se define de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque es en revestimientos protectores industriales o en revestimientos protectores alimentarios y porque el mencionado uso es en revestimientos protectores industriales extraíbles o despegables o en revestimientos protectores alimentarios extraíbles o despegables.
- 30 28. Sustrato revestido o tratado como resultante de la aplicación y filmificación de al menos una capa de al menos una composición para uso final como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24 del mencionado sustrato.
- 30 29. Un revestimiento protector extraíble o despegable caracterizado porque es el resultado de la aplicación y filmificación de al menos una capa de al menos una composición de revestimiento protector para uso final, que comprende una dispersión acuosa como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7 o de acuerdo con la reivindicación 13.
- 35 30. Método para mejorar la despegabilidad de un revestimiento protector industrial o de un revestimiento protector alimentario que se aplica un sustrato sólido, resultando el revestimiento del secado de una dispersión polimérica acuosa que se define de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el mencionado método comprende las etapas de añadir y mezclar con la mencionada dispersión polimérica a) como se define en la reivindicación 1, un ácido orgánico b) seleccionado entre ácidos C₁₆-C₂₅ o sus mezclas con ácidos C₁-C₄ y a continuación secar el revestimiento aplicado sobre el sustrato.