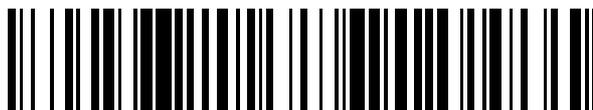


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 411**

51 Int. Cl.:

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 267/06 (2006.01)

C08L 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2010 PCT/EP2010/070136**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073417**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10800919 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2513176**

54 Título: **Emulsión acuosa**

30 Prioridad:

17.12.2009 EP 09179695

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

30.05.2018

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**NABUURS, TIJS;
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y
STUBBS, JEFFREY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 670 411 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

Emulsión acuosa

La presente invención se refiere a una emulsión acuosa que comprende un polímero vinílico que se puede obtener a partir de monómeros de éster de itaconato, un proceso para producir tal emulsión acuosa, un recubrimiento obtenido a partir de la emulsión acuosa y el sustrato recubierto.

Hay un interés creciente en utilizar recursos renovables para productos y procesos ecológicos. El ácido itacónico y sus derivados de tipo éster han sido identificados como uno de los agentes químicos valiosos que se pueden obtener a partir de la biomasa, que podrían ser potencialmente útiles también en lo que se refiere a la producción de polímeros «verdes» para formulaciones de recubrimiento. Por lo tanto, se desea elaborar resinas que comprenden una concentración elevada de materias primas biorrenovables, tales como monómeros de itaconato y emulsiones que tienen una gran proporción de monómeros que se basan en recursos de origen biológico que se puede utilizar en recubrimientos, pinturas, lacas, tintes, barnices de sobreimpresión, recubrimientos pelliculares o adhesivos.

Sin embargo, a pesar de las propiedades favorables del ácido itacónico y sus ésteres, se han identificado problemas con su polimerización como un obstáculo clave para el desarrollo comercial. Esto es especialmente cierto para la polimerización por radicales libres, que da como resultado una conversión deficiente del ácido itacónico y sus ésteres en polímeros, es decir, puede que una gran cantidad de tales monómeros utilizados en la polimerización permanezca sin reaccionar dentro de un marco temporal práctico. Esto está provocado en parte por la baja constante de velocidad de propagación de tales monómeros. Existe la posibilidad de que los monómeros libres (sin reaccionar) presentes en las formulaciones de recubrimiento puedan ser liberados del recubrimiento, lo que no es algo deseable desde un punto de vista medioambiental o sanitario. Para obtener una conversión elevada, puede ser necesario utilizar un calentamiento prolongado para obtener una temperatura de reacción óptima o tiempos de procesamiento extremadamente largos que ni se desean ni son rentables.

La conversión de los polímeros basados en monómeros vinílicos que contienen grupos laterales de ácido carboxílico y especialmente ácido itacónico se estudió en el documento US2009/0286947. Una conversión monomérica de un 50% o más se obtiene neutralizando parcialmente la funcionalidad de ácido carboxílico a un nivel de un 25 a un 85% mol para cada mol de funcionalidad de ácido carboxílico presente.

El documento US3321431 divulga un proceso para preparar una emulsión copolimérica acuosa que comprende itaconato de dimetilo en una cantidad de hasta un 80% en peso de constituyentes polimerizables, amidas etilénicamente insaturadas y otros monómeros etilénicamente insaturados, donde la polimerización se realiza en un disolvente orgánico que es soluble en agua con concentraciones superiores a un 10% en peso.

El documento GB 1001716 se refiere a copolímeros en emulsión de ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y ésteres monoalquílicos del ácido itacónico, sus sales y los recubrimientos derivados de estos.

El documento GB 2017111 se refiere a una composición de resina de cloruro de vinilo que comprende itaconato de dialquilo y metacrilato de alquilo.

Ya que el ácido itacónico y otro monómero funcional ácido pueden dar lugar a polímeros muy hidrófilos y, por lo tanto, sensibles al agua, es más conveniente utilizar monómeros de éster de itaconato en su lugar. Además, para tener un impacto bajo en el medio ambiente, se prefiere la polimerización en emulsión que da lugar a resinas de base acuosa esencialmente exentas de disolvente respecto a otros mecanismos de polimerización que dan lugar a resinas con una base de disolvente.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una emulsión acuosa que comprende un polímero vinílico que comprende una concentración elevada de monómeros de éster de itaconato donde la composición de la emulsión presenta un contenido de monómeros de itaconato libres bajo.

Los autores han descubierto recientemente de manera sorprendente que, a pesar de la baja constante de velocidad de propagación, se puede obtener una conversión de monómeros de itaconato elevada utilizando una composición particular que también comprende monómeros vinílicos (incluidos monómeros de éster de itaconato) para formar un polímero vinílico y una composición monomérica de refuerzo (*chaser*) que se añade posteriormente.

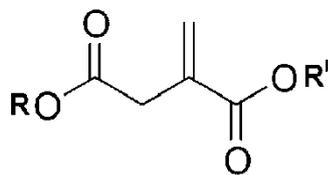
Mediante la invención, se puede conseguir en la actualidad una conversión elevada de monómeros de éster de itaconato sin necesidad de calentar de manera prolongada hasta la temperatura de reacción ni tiempos de procesamiento extremadamente largos.

La cantidad de monómeros de éster de itaconato libres que permanecen después de la conversión con la composición monomérica de refuerzo se determina fácilmente utilizando cromatografía líquida (LC) o de gases (GC).

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una emulsión acuosa que comprende al menos un polímero

vinílico, comprendiendo dicho polímero vinílico:

a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



I.

donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo;

5 b) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos;

c) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b); y de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros totales de una composición monomérica de refuerzo añadida posteriormente y polimerizada después de la polimerización de los monómeros a), b) y c);

donde a) + b) + c) y la composición monomérica de refuerzo constituyen el 100%; y

10 donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de monómeros de éster de itaconato libres de fórmula I en función del peso total de la emulsión acuosa.

En otra realización de acuerdo con la invención, se proporciona una emulsión acuosa donde el polímero vinílico como se ha descrito anteriormente es un polímero de un oligómero vinílico.

15 Los monómeros de éster de itaconato libres se refieren en la presente a los monómeros de éster de itaconato a) que permanecen después de la formación del polímero vinílico y la fase polimérica que comprende la composición monomérica de refuerzo.

20 Preferentemente, la emulsión acuosa contiene menos de un 0.2% en peso de monómeros de éster de itaconato libres en función del peso total de la emulsión acuosa; más preferentemente menos de un 0.1% en peso de monómeros de éster de itaconato; y de la manera más preferente menos de un 0.07% en peso de monómeros de éster de itaconato libres en función del peso total de la emulsión acuosa.

Preferentemente el polímero vinílico comprende monómeros de éster de itaconato a) de acuerdo con la fórmula I donde R y R' son grupos alquilo o arilo. Se prefiere aún más que R y R' sean idénticos. Lo que más se prefiere es que R y R' sean ambos uno de grupos metilo, etilo, butilo o 2-etilhexilo.

25 Los monómeros de éster de itaconato adecuados son, por ejemplo, uno o más de un éster dialquílico de ácido itacónico y éster diarílico de ácido itacónico. Los ejemplos incluyen, sin carácter limitante, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo, itaconato de di(2-etilhexilo), itaconato de dibencilo e itaconato de difenilo. Se prefieren especialmente el itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo e itaconato de di(2-etilhexilo).

30 Preferentemente, el polímero vinílico contiene de un 50 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato a), más preferentemente de un 50 a un 95% en peso, aún más preferentemente de un 60 a un 95% en peso, de manera especial preferentemente de un 70 a un 95% en peso y de la manera más especial preferentemente de un 90 a un 95% en peso de los monómeros totales utilizados.

35 Los monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos b) son preferentemente monómeros funcionales ácidos tales como ácido itacónico, anhídrido itacónico, ésteres monoalquílicos de ácido itacónico (preferentemente, itaconato de monometilo, itaconato de monoetilo, itaconato de monobutilo, itaconato de mono(2-etilhexilo) o ésteres mono-β-hidroxietílicos), o ésteres monoarílicos de ácido itacónico (tal como itaconato de monobencilo), ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilato de β-carboxietilo. Los monómeros funcionales ácidos más preferidos son aquellos que comprenden una unidad de ácido itacónico (es decir, donde R o R' en la fórmula I es un átomo de H) ya que la incorporación de tales monómeros de itaconato puede incrementar aún más la cantidad de monómeros derivados de recursos renovables en el monómero vinílico.

Sin embargo, los monómeros funcionales ácidos que comprenden una unidad ácido acrílico o ácido metacrílico también son adecuados con el fin de producir el polímero vinílico.

45 Los ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados o sus anhídridos, tales como el anhídrido maleico y ácido fumárico son otros ejemplos que se pueden utilizar para el componente b). Una proporción de los grupos carboxilo unidos al polímero de tales monómeros funcionales de ácido carboxílico se pueden iminar posteriormente para

formar grupos aminoéster, y proporcionar así grupos amino en las cadenas laterales.

Preferentemente, la cantidad total de monómeros derivados de recursos potencialmente renovables tales como, por ejemplo, monómeros a) y, por ejemplo, los ésteres de monoitaconato que pertenecen al componente b) es de al menos un 50% en peso, más preferentemente al menos un 70% en peso y de la manera más preferente al menos un 90% en peso de la cantidad total de monómeros utilizada.

Para obtener una incorporación eficaz de los monómeros ácidos se prefiere neutralizar antes o durante la polimerización menos de un 25% mol de los monómeros funcionales ácidos, más preferentemente menos de un 10% mol y de la manera más preferente nada en absoluto. En el caso de que los monómeros ácidos se neutralicen esto se puede realizar con las bases orgánicas e inorgánicas conocidas por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen, por ejemplo, sin carácter limitante, amoníaco, dimetiletanolamina, trietilamina, dimetilbutilamina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio. La base más preferida es el amoníaco.

Los monómeros insaturados c) diferentes de los componentes a) y b) que se pueden utilizar para formar los polímeros vinílicos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácido versático tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca comercial de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos mono-olefinicamente insaturados (tales como maleato de di-*n*-butilo y fumarato de di-*n*-butilo) y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula



donde R¹ es H o metilo y R² es alquilo o cicloalquilo sustituido opcionalmente de 1 a 20 átomos de carbono (más preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono) y son ejemplos de los cuales el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de *n*-propilo, metacrilato de *n*-propilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y sus análogos modificados como Tone M-100. (Tone es una marca comercial de Union Carbide Corporation). Otros ejemplos de monómero útiles incluyen (met)acrilamida y sus derivados, como la metilol(met)acrilamida.

Los monómeros insaturados (c) especialmente preferidos comprenden uno o más monómeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ tal como se ha definido anteriormente. Este tipo de monómero se definen en la presente como monómeros acrílicos.

Preferentemente, los monómeros insaturados c) son monómeros metacrílicos, monómeros acrílicos, estireno, estireno-acrílicos o combinaciones de estos. Más preferentemente, los monómeros insaturados c) son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, estireno y combinaciones de estos

El polímero vinílico también puede comprender otros monómeros útiles tal como se describe más adelante.

Los polímeros vinílicos de acuerdo con la invención pueden contener monómeros di- o multifuncionales para favorecer el desarrollo de un peso molecular elevado. Preferentemente, estos son monómeros vinílicos poliinsaturados tales como monómeros vinílicos di- o trifuncionales, tales como, por ejemplo, diacrilato de etilendiol, diacrilato de butilendiol, diacrilato de hexilendiol, (met)acrilato de alilo, triacrilato de trimetilopropano, divinilbenceno y combinaciones de estos. Sin embargo, esta lista se puede extender a todos los monómeros poliinsaturados, preferentemente los monómeros de di- o triacrilato y de di- o trimetacrilato.

Para muchas aplicaciones, una mejora de la adhesión a sustratos específicos es un indicador clave del rendimiento. La adhesión se puede mejorar de varias maneras: haciendo reaccionar los grupos ácido de la emulsión polimérica con aziridinas, tales como etilenimina, propilenimina o butilenimina, o incorporando monómeros que promuevan la adhesión húmeda tales como monómeros funcionales de ureido (por ejemplo, PLEX 6852 de Evonik, o Sipomer WAMI o II de Rhodia). En una realización especial, se prefiere utilizar de 2 a un 12% en peso de los monómeros funcionales de ureido, más preferentemente de un 4 a un 11% en peso en función de la composición monomérica total.

Especialmente, para la adhesión a sustratos metálicos o mejora de la compatibilidad de pigmentos se puede contemplar la incorporación de monómeros funcionales de fosfato, tales como Sipomer PAM 1 o 2 (de Rhodia).

Los polímeros vinílicos pueden contener a menudo convenientemente comonómeros que proporcionan una funcionalidad reticulante y/o de adhesión al recubrimiento polimérico resultante. Los ejemplos de estos, algunos de los cuales ya se han mencionado anteriormente, incluyen monómeros acrílicos y metacrílicos que tienen al menos un grupo hidroxilo, etoxi, acetoacetoxi, acetona o amino libre, tales como amidas, ésteres hidroxialquílicos y ésteres

aminoalquílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de acetoacetoxietiloetil, metacrilato de *t*-butilaminoetil, acrilamida de diacetona y metacrilato de dimetilaminoetil; otros monómeros que promueven la adhesión incluyen compuestos vinílicos heterocíclicos tales como vinilpirrolidona y vinilimidazol.

- 5 Este tipo de monómeros que comprenden una funcionalidad reticulante y/o de adhesión se utilizan preferentemente en una cantidad de un 0.1 a un 10% en peso, más normalmente de un 0.1 a un 5% en peso del peso total de monómeros.

10 Los polímeros vinílicos que portan una funcionalidad reticulante tal como grupos hidroxilo se pueden reticular con un agente reticulante (es decir, reticulador) tal como un poliisocianato, melamina o glicolurilo. Los grupos carbonilo de cetona o aldehído se pueden reticular, por ejemplo, con una poliamina o polihidrazida tal como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isoforonadiamina y 4,7-dioxadecano-1,10 diamina. Cabe señalar que tales agentes reticulantes efectuarán la reticulación en virtud de la formación de enlaces covalentes.

15 Los monómeros de éster de itaconato (componente a)) son monómeros que polimerizan de manera deficiente, por lo tanto, después de la formación del polímero vinílico aún habrá una cierta cantidad de monómeros de éster de itaconato libres disponibles en la emulsión acuosa.

20 Una composición monomérica de refuerzo se define en la presente como uno o más monómeros añadidos posteriormente a la emulsión acuosa y que polimerizaran después de la polimerización de los monómeros a), b) y c) para favorecer una conversión elevada de los monómeros de éster de itaconato. Como resultado, se forma una fase polimérica adicional a partir de la composición monomérica de refuerzo con monómeros de éster de itaconato libres que permanecen después de la formación del polímero vinílico que comprende los componentes a), b) y c).

25 La composición monomérica de refuerzo y cualesquiera monómeros de éster de itaconato libres a) que permanecen sin reaccionar en el polímero vinílico formarán juntos un conjunto independiente de cadenas poliméricas (es decir, una fase polimérica independiente), que tiene una composición diferente al polímero vinílico que se forma durante la(s) etapa(s) anterior(es) de polimerización. Estas cadenas poliméricas pueden residir en las mismas partículas poliméricas que aquellas que se forman durante la polimerización de los monómeros vinílicos a), b) y c).

30 Los monómeros de refuerzo adecuados pueden comprender monómero(s) de (met)acrilato, estireno y/o combinaciones de estos. Los monómeros preferidos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, estireno y combinaciones de estos. Los monómeros más preferidos son estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo y combinaciones de estos. Los más preferidos son acrilato de etilo, acrilato de butilo y estireno y combinaciones de estos.

35 Los monómeros insaturados del componente c) incluyen también los monómeros de refuerzo adecuados descritos anteriormente. El componente c) en el polímero vinílico y la composición monomérica de refuerzo puede ser, por lo tanto, la misma composición monomérica idéntica o una diferente. Preferentemente, el componente c) en el polímero vinílico es diferente de la composición monomérica de refuerzo. La principal diferencia entre los monómeros insaturados utilizados para el componente c) presente en el polímero vinílico y la composición monomérica de refuerzo reside principalmente en el momento de la polimerización en el que se añaden. Preferentemente, la composición monomérica de refuerzo se añade hacia el final del proceso de polimerización del polímero vinílico que comprende los componentes a), b) y c) y más preferentemente la composición monomérica de refuerzo se añade al final del proceso de polimerización del polímero vinílico que comprende a), b) y c).

40 Preferentemente, la composición monomérica de refuerzo supone de un 1 a un 20% en peso de la composición monomérica total, más preferentemente de un 1 a un 15% en peso y de la manera más preferente de un 2 a un 10% en peso en función de la composición monomérica total. La composición monomérica total en la presente se refiere a los monómeros a), b), c), la composición monomérica de refuerzo y cualquiera monómeros adicionales añadidos en la emulsión acuosa. En un polímero vinílico multietapa, tal como un polímero de un oligómero, la composición monomérica total también incluye todas las etapas (es decir, también los monómeros que forman el oligómero o cualquier etapa posterior).

45 Preferentemente, la composición de refuerzo no incluye ninguno de los monómeros de éster de itaconato del componente a). Preferentemente, la composición de refuerzo tampoco incluye ningún monómero de éster de monoitaconato comprendido en el componente b).

La composición monomérica de refuerzo se suministra preferentemente durante un periodo de tiempo en la mezcla de polimerización de la emulsión, aunque no se excluye que se añada en una porción.

Preferentemente, la composición monomérica de refuerzo se añade durante un periodo de 5 a 120 minutos, más preferentemente de 10 a 90 minutos y de la manera más preferente de 10 a 70 minutos.

Un polímero vinílico se refiere en la presente a un homo- o copolímero obtenido a partir de la polimerización por adición (utilizando un proceso por radicales libres) de al menos un monómero olefinicamente insaturado que tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Por lo tanto, un monómero vinílico se refiere en la presente a un monómero olefinicamente insaturado.

5 Un polímero vinílico se refieren en la presente a un polímero obtenido mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de monómeros vinílicos en un medio portador líquido del cual el agua es el componente principal. Preferentemente, el medio portador líquido contiene al menos un 50% de agua, más preferentemente al menos 90% de agua en peso del medio portador líquido. Las partículas dispersadas de la emulsión polimérica tienen normalmente un tamaño coloidal. El tamaño de partícula preferido está comprendido entre 40 y 400 nm, más
10 preferentemente entre 60 y 220 nm y de la manera más preferente de 70 a 160 nm.

Preferentemente, las emulsiones contienen cantidades bajas de disolventes orgánicos, más preferentemente ningún disolvente en absoluto. Las emulsiones de acuerdo con la invención contienen preferentemente menos de un 5% en peso de disolvente orgánico, más preferentemente menos de un 2% en peso, de la manera más preferente ningún disolvente orgánico en absoluto.

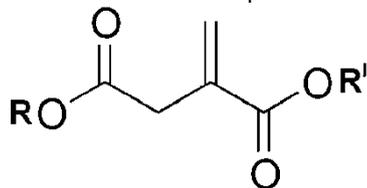
15 Todos los polímeros vinílicos utilizados en la composición de la invención se preparan normalmente utilizando la polimerización por adición de radicales libres en un proceso de polimerización en emulsión acuosa para formar una emulsión polimérica acuosa (denominada de manera alternativa un látex polimérico acuoso).

Un proceso de polimerización en emulsión acuosa de este tipo es, en sí mismo, muy conocido en la técnica y no es necesario describirlo en detalle. Es suficiente decir que un proceso de este tipo conlleva dispersar los monómeros en un medio acuoso y llevar a cabo la polimerización utilizando un iniciador que genera radicales libres y empleándose (normalmente) un calentamiento adecuado (por ejemplo, de 30 a 120 °C) y agitación (movimiento). La polimerización en emulsión acuosa se puede efectuar utilizando uno o más agentes emulsionantes convencionales, siendo estos surfactantes. Se pueden utilizar surfactantes aniónicos y no iónicos y también combinaciones de los dos tipos; también se pueden utilizar surfactantes catiónicos. Se pueden incluir agentes de transferencia de cadena (por
20 ejemplo, mercaptanos o complejos de tipo quelato de cobalto adecuados) si se desea controlar el peso molecular.

De acuerdo con otra realización de la invención, se proporciona además un proceso para preparar una emulsión acuosa que comprende al menos un polímero vinílico, comprendiendo dicho proceso al menos los pasos de:

I. polimerización en emulsión de:

a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



30 donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo;

b) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos;
c) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b);

35 II. polimerización en emulsión de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros de una composición monomérica de refuerzo, en presencia del polímero vinílico obtenido en el paso I:

donde los monómeros en I y II constituyen el 100% y donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de monómeros de éster de itaconato libres de fórmula I en función del peso total de la emulsión acuosa, más preferentemente menos de un 0.2% en peso y de la manera más preferente menos de un 0.07% en peso en función del peso total de la emulsión acuosa.

40 En el proceso anterior, es posible tener también otros pasos, tal como la preparación de un polímero de un oligómero u otro polímero vinílico multietapa antes de añadir la composición monomérica de refuerzo.

Además, el paso II no exige que la composición monomérica de refuerzo se añada únicamente al final del paso I, sino que también incluye que la composición monomérica de refuerzo se añada hacia el final del proceso de polimerización de la etapa I. Por lo tanto, la emulsión resultante para la cual se determina el contenido de monómeros de itaconato libres en la presente se refiere a la emulsión obtenida después de todas las etapas intermedias posibles y después de hacer reaccionar la composición monomérica de refuerzo para facilitar la
45 conversión del monómero de éster de itaconato libre.

Un polímero vinílico multietapa se refiere en la presente a un sistema polimérico vinílico que se ha formado mediante

un proceso de polimerización en emulsión multietapa en el cual se preparan dos o más polímeros mediante la polimerización en emulsión acuosa secuencial de dos o más mezclas monoméricas vinílicas distintas. Por lo tanto, en su forma más sencilla (preferida) se forma en primer lugar un primer látex polimérico (mediante polimerización en emulsión) y después se forma un segundo polímero mediante polimerización en emulsión en presencia del primer polímero (siendo la primera, segunda y cualquier etapa polimérica posterior de hecho partes del polímero vinílico que comprenden los componentes a), b) y c)).

El segundo polímero podría ser blando si el primer polímero es duro, o podría ser duro si el primer polímero es blando. Preferentemente, el primer polímero de un polímero vinílico de dos etapas tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -50 a +20 °C. Preferentemente, el segundo polímero de un polímero vinílico de dos etapas tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de +30 a 130 °C y aún más preferentemente de +40 a 125 °C. En cualquier caso, preferentemente ambas fases tienen valores de T_g que difieren en al menos 10 °C, de manera más preferida 30 °C, de la manera más preferida 50 °C y de la manera aún más preferida 60 °C. Si la fase dura es el primer polímero en el polímero vinílico, entonces la fase blanda también se puede mezclar parcialmente en el segundo polímero.

Los diseños de polímeros multietapa más complejos incluyen aquellos con dos o más polímeros blandos y/o dos o más polímeros duros, llevándose a cabo las polimerizaciones en cualquier orden. Los polímeros multietapa pueden comprender monómeros dispuestos en cualesquiera estructuras adecuadas, tales como copolímeros aleatorios, ramificados y en bloque.

La polimerización en emulsión de los monómeros vinílicos para formar el polímero vinílico se puede llevar a cabo de diferentes maneras. Se pueden contemplar emulsiones sencillas, con únicamente un suministro de monómeros (posiblemente otro diferente del polímero seminal), polímeros secuenciales, polímeros en gradiente o semicontinuos con variación de la concentración de monómeros (*powerfeed*) y emulsiones de oligómero-polímero donde preferentemente una de las fases poliméricas contiene significativamente más funcionalidad ácida que la(s) otra(s) fase(s).

Una polimerización en emulsión para preparar el polímero vinílico se puede llevar a cabo utilizando un proceso por lotes de «todo en uno» (es decir, un proceso en el que todos los materiales que se van a emplear están presentes en el medio de polimerización al inicio de la polimerización) o un proceso semidiscontinuo en el que uno o más de los materiales empleados (normalmente al menos uno de los monómeros) se suministra total o parcialmente en el medio de polimerización durante la polimerización. También se puede utilizar la mezcla en línea de dos o más de los materiales empleados.

Los monómeros vinílicos para preparar el polímero vinílico se polimerizan preferentemente mediante una polimerización por radicales seminales, aunque no se pretende que esto limite la invención. La semilla se puede formar *in situ*, lo que significa que se permite primero que el suministro de monómeros polimerice antes de añadir el grueso del suministro de monómeros, o se puede preparar por separado. En este último caso se usa como semilla una emulsión, ya sea preparada mediante una polimerización en emulsión o una polimerización en solución-dispersión. Obviamente, esta semilla se puede preparar a partir de monómeros renovables.

En la formación de un polímero vinílico con semillas, la polimerización en emulsión para formar la primera fase polimérica formada se lleva a cabo en presencia de un(os) polímero(s) seminal(es), realizándose también la última etapa preferentemente utilizando un proceso de polimerización en emulsión. También es posible añadir un polímero seminal adicional cuando se comienza la segunda o posterior polimerización(polimerizaciones) del proceso de polimerización multietapa.

El polímero seminal se puede formar previamente, es decir, formar por separado y añadir al recipiente que se va a utilizar para el proceso de polimerización secuencial, o se puede formar *in situ* antes de la preparación del polímero multietapa, es decir, preparar en el mismo recipiente que se va a utilizar para el proceso de polimerización secuencial.

El polímero seminal puede tener una composición similar a cualquiera de las fases del polímero vinílico, pero también puede ser diferente. Las cantidades y tipos de monómeros posibles para preparar el(los) polímero(s) seminal(es) dependerán obviamente del polímero multietapa particular en la composición. Normalmente, los (co)monómeros empleados se seleccionarán entre metacrilato de metilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de *t*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de etilo, estireno, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo ácido acrílico y ácido metacrílico.

El polímero seminal también puede estar constituido por copolímeros de éster de itaconato o sus combinaciones con cualquiera de los monómeros enumerados anteriormente para el polímero seminal. Sin embargo, también es concebible que la semilla esté constituida por una dispersión de poliuretano, emulsión de uretano-acrílico, emulsiones alquídicas, emulsión de poliéster, dispersiones de resina poliepoxi y mezclas de estas.

Se prefiere que esta semilla tenga una naturaleza hidrófoba. En otras palabras, en el caso de una semilla *in situ*, se

5 prefiere que $\geq 80\%$ en peso, más preferentemente $\geq 90\%$ en peso y de la manera más preferente $\geq 93\%$ en peso de los monómeros comprendidos en el polímero seminal tengan preferentemente una solubilidad en agua inferior a 2 g/100 mL de agua a 18 °C, más preferentemente inferior a 1 g/100 mL, y de la manera más preferente inferior a 0.5 g/100 mL de agua. En el caso de una semilla producida previamente la solubilidad en agua anterior debería describir el polímero que constituye la semilla y no los monómeros individuales que constituyen el polímero seminal.

El polímero seminal puede comprender de un 0.5 a un 25% en peso de la masa polimérica total, más preferentemente de un 1.0 a un 15% en peso, de la manera más preferente de un 2.5 a un 10% en peso de la masa polimérica total, incluida la fase polimérica que comprende la composición monomérica de refuerzo.

10 El peso molecular promedio ponderal M_w del (o de cada) polímero seminal estará comprendido a menudo en el intervalo de 10 000 a 6×10^6 Dalton, más preferentemente de 20 000 a 1×10^6 , y de la manera más preferente de 50 000 a 800 000 Dalton. Los pesos moleculares poliméricos se pueden determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado utilizando THF como disolvente y un polímero conocido apropiado como patrón, tal como patrones de poliestireno comprendidos entre 500 y 4 000 000 g/mol.

15 La emulsión acuosa de acuerdo con la invención también se refiere a la polimerización con semillas de itaconatos tanto en emulsiones de base acuosa normales y en emulsiones oligómero-polímero utilizando un oligómero (preferentemente los oligómeros que tienen un valor ácido elevado), y estas dos combinadas con alquidos, poliésteres, poliuretanos y resinas epoxi.

20 En la presente, la T_g de un polímero se refiere a temperatura de transición vítrea y como se sabe bien es la temperatura a la cual un polímero cambia de un estado vítreo y quebradizo a un estado gomoso. Los valores de T_g de los polímeros se pueden determinar de manera experimental utilizando técnicas tales como la calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) o calcular utilizando la ecuación de Fox. Los intervalos y valores de T_g que se proporcionan en la presente se basan en los valores de T_g calculados utilizando la ecuación de Fox.

25 La T_g , en grados Kelvin, de un copolímero que tiene «n» comonómeros copolimerizados se proporciona según las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y las T_g de los homopolímeros (en Kelvin) obtenidos a partir de cada comonómero de acuerdo con la ecuación de Fox:

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

La T_g calculada en Kelvin se puede convertir fácilmente a °C.

Preferentemente, la T_g calculada de un polímero vinílico monofásico está en el intervalo de -30 a +125 °C.

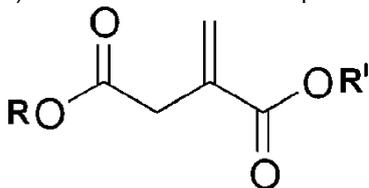
30 Los polímeros vinílicos obtenidos mediante la polimerización secuencial pueden comprender emulsiones con base oligomérica. En estas emulsiones, se prefiere en el contexto de esta invención que haya una diferencia entre los valores ácidos de las fases poliméricas, independientemente o en combinación con una diferencia en T_g . Para las emulsiones de este tipo, preferentemente, la primera fase polimérica tendrá un valor ácido de 0 a 130 mg de KOH/g de polímeros sólido, más preferentemente de 5 a 100 mg de KOH/g de resina sólida, y de la manera más preferente de 15 a 75 mg de KOH/g de resina sólida. Para las emulsiones este tipo, las preferencias en la diferencia de T_g son
35 similares a las mencionadas más adelante para la polimerización semicontinua con variación de la concentración de monómeros.

40 Se puede mencionar que el(los) polímero(s) de bajo peso molecular, es decir, oligómero(s), que tienen normalmente un M_w no superior a 80 000 Dalton (por ejemplo, M_w en el intervalo de 5000 a 80 000 Dalton), se puede(n) utilizar junto con polímeros de peso molecular más elevado (por ejemplo, M_w de al menos 100 000 a 6×10^6 Dalton) en la aportación al(a los) polímero(s) multietapa. Por ejemplo, el oligómero puede ser un polímero duro y el polímero con un peso molecular más elevado puede ser un polímero blando o viceversa.

En otra realización de acuerdo con la invención se proporciona un proceso para preparar una emulsión acuosa que comprende al menos un polímero de un oligómero vinílico, comprendiendo dicho proceso al menos los pasos de:

I. polimerización en emulsión de componentes que comprenden:

45 a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



I.

donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo,

- a) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos,
- b) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b), para preparar un oligómero;

5 II. polimerización en emulsión de monómeros insaturados que comprenden los componentes a), b) y c) para preparar un polímero;

donde la diferencia de Tg entre el oligómero del paso I y el polímero del paso II es de al menos 10 °C;

III. polimerización en emulsión de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros de una composición monomérica de refuerzo, en presencia del polímero de un oligómero vinílico resultante;

10 donde los monómeros en I, II y III constituyen el 100% y donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de monómeros de éster de itaconato libres de fórmula I en función del peso total de la emulsión acuosa, más preferentemente menos de un 0.2% en peso y de la manera más preferente menos de un 0.07% en peso en función del peso total de la emulsión acuosa.

15 En una realización especial de acuerdo con la invención, se describen emulsiones poliméricas estabilizadas con oligómeros donde el oligómero funcional ácido actúa como un estabilizante coloidal para una composición polimérica de la segunda etapa hidrofóbica y esencialmente exenta de ácidos. En este caso, la emulsión comprende preferentemente de un 10 a un 60% en peso, más preferentemente de un 15 a un 55% en peso y de la manera más preferente de un 20 a un 50% en peso de oligómero funcional ácido; y de un 40 a un 90% en peso, más preferentemente de un 45 a un 85% en peso y de la manera más preferente de un 50 a un 80% en peso de la composición hidrofóbica de la segunda etapa.

20 El peso molecular promedio ponderal del oligómero está preferentemente en un intervalo de 5000 a 100 000 Dalton, más preferentemente de 10 000 a 80 000 Dalton, aún más preferentemente de 10 000 a 50 000 Dalton, y de la manera más preferente de 12 000 a 30 000 Dalton.

25 Preferentemente, la temperatura de transición vítrea calculada (Tg) del oligómero está en el intervalo de 30 a 150 °C, más preferentemente de 50 a 120 °C y de la manera más preferente de 70 a 110 °C. Preferentemente, la Tg de la composición polimérica de la segunda etapa hidrofóbica y esencialmente exenta de ácidos está en el intervalo de -60 a +60 °C, más preferentemente de -50 a +50 °C y de la manera más preferente de -30 a +45 °C. También se puede contemplar que los intervalos de Tg preferidos del oligómero y la composición de la segunda etapa se intercambian. En cualquier caso, ambas fases tienen valores de Tg que difieren en al menos 10 °C, de manera más preferida 30 °C, de la manera más preferida 50 °C y de la manera aún más preferida 60 °C.

30 Preferentemente, el valor ácido del oligómero está en un intervalo de 13 a 230 mg de KOH/g de oligómero sólido, más preferentemente de 25 a 165 mg de KOH/g, de manera especial preferentemente de 40 a 130 mg de KOH/g y de la manera más preferente de 45 a 85 mg de KOH/g de oligómero sólido. Preferentemente, el valor ácido de la composición de la segunda etapa es inferior a 13 mg de KOH/g de la composición de la segunda etapa sólida, más preferentemente inferior a 6 mg de KOH/g y de la manera más preferente 0 mg de KOH/g de la composición de la segunda etapa sólida.

35 En otra realización preferida, el polímero vinílico multietapa incluye una combinación(combinaciones) de oligómero(s) y polímero(s) de peso molecular más elevado donde el oligómero tiene un valor ácido de 0 a 130 mg de KOH/g de polímero sólido.

40 La proporción preferida entre la cantidad de oligómero funcional ácido y la cantidad de la composición de la segunda etapa es de 5/95 a 60/40, de manera más preferida de 10/90 a 55/45, de la manera más preferida de 15/85 a 45/55, de la manera aún más preferida de 20/80 a 40/60.

45 La emulsión del polímero de un oligómero se puede preparar suministrando a lo largo de un periodo de tiempo fijado los monómeros que constituyen la composición hidrofóbica de la segunda etapa en una solución oligomérica acuosa, o añadiendo todos los monómeros a la vez (o en una secuencia de adiciones en lotes) y realizar polimerizaciones en lotes (secuenciales). La concentración de la composición monomérica de refuerzo estará preferentemente en el intervalo de un 0.8 a un 54.8% en peso de la composición monomérica total de la emulsión del polímero de un oligómero. El contenido del monómero de éster del ácido itacónico a) estará preferentemente en el intervalo de un 45 a un 99% en peso de la composición monomérica total. La concentración global de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos b) estará preferentemente en el intervalo de un 0.2 a un 21% en peso. 50 La concentración de los monómeros insaturados (c), diferentes de (a) y (b) estará preferentemente en el intervalo de un 0 a un 54% en peso. Para las emulsiones poliméricas estabilizadas con oligómeros a), b), c) y el monómero de refuerzo constituyen el 100%.

En el caso de la polimerización en emulsión secuencial o semicontinua con variación de la concentración de monómeros, las múltiples fases poliméricas pueden diferir en la temperatura de transición vítrea (Tg), valor ácido o

en la concentración de otras funcionalidades. Cuando la diferencia entre las fases poliméricas reside en la Tg, la diferencia deseada en la Tg entre las fases es de al menos 15 °C, más preferentemente más de 30 °C, aún más preferentemente más de 50 °C y de la manera más preferente más de 70 °C. Cabe señalar que cuando se genera una morfología en gradiente mediante un proceso semicontinuo con variación de la concentración de monómeros, esta diferencia en Tg no puede ser medida mediante DSC.

La proporción de fases preferida entre las diferentes fases poliméricas, excluida la semilla, en el caso de los polímeros vinílicos secuenciales y semicontinuos con variación de la concentración de monómeros es de 10:90 a 90:10, y de manera más preferida de 30:70 a 70:30.

Los polímeros vinílicos descritos anteriormente se pueden combinar con otros tipos de polímeros, tales como alquidos, poliésteres, poliuretanos o resinas poliepoxi. La combinación se puede conseguir de diferentes maneras. En primer lugar, las emulsiones poliméricas se pueden mezclar con emulsiones del otro tipo de polímeros. En segundo lugar, los otros polímeros se pueden emulsionar en la emulsión polimérica preparada de acuerdo con la invención. En tercer lugar, los otros polímeros se pueden utilizar como semilla hidrofóbica para la polimerización de los polímeros de acuerdo con la invención. En el último caso, es necesario que los otros polímeros estén presentes emulsionados en agua.

En la preparación de emulsiones poliméricas se pueden utilizar surfactantes aniónicos o no iónicos, pero ciertamente también los surfactantes mixtos aniónicos/no iónicos. Debido al proceso de polimerización con semillas preferido para preparar un látex polimérico multietapa de la invención, es posible emplear niveles bastante bajos de surfactantes cuando se prepara un látex de este tipo. Preferentemente, tales emulsiones contienen menos de un 1% s/s de surfactante en función del contenido monomérico total, de manera más preferida menos de un 0.5% s/s, en la manera más preferida menos de un 0.1% s/s.

Preferentemente, el contenido de sólidos de la emulsión acuosa es de un 30 a un 60% en peso, más preferentemente de un 35 a un 50% en peso y de la manera más preferente de un 40 a un 45% en peso en función del peso total de la emulsión acuosa. Sin embargo, para ciertas aplicaciones es posible diluir la emulsión acuosa de acuerdo con la invención hasta un 10% en peso en función del peso total de la emulsión acuosa.

La emulsión acuosa de esta invención puede contener varios ingredientes diferentes tales como agentes para facilitar la extensión (por ejemplo, carbonato de calcio y arcilla china), dispersantes tales como adyuvantes de la dispersión de pigmentos, surfactantes, agentes humectantes, espesantes, modificadores de la reología, agentes igualadores, agentes contra las grietas, biocidas, agentes antiespumantes, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, estabilizantes térmicos y antioxidantes.

Las emulsiones acuosas de acuerdo con esta invención también pueden estar reticuladas. La reticulación se puede realizar en un curado ambiente de 1 paquete o de 2 paquetes. En el caso de la reticulación de 1 paquete los ejemplos típicos incluyen reticulación con bases de Schiff, utilizando diacetona acrilamida en combinación con polihidrazidas o poliaminas o funcionalidades de acetoacetoxi en combinación con poliaminas; reticulación de silano; o autooxidación, utilizando monómeros funcionales con ácidos grasos, tales como Serad FX522 (de Elementis) o Visiomer MUMA (de Evonik). También se puede contemplar modificar un polímero funcional epoxi con ácidos grasos. En el caso de la reticulación de 2 paquetes las combinaciones típicas comprenden la funcionalidad hidroxilo (mediante la incorporación de (met)acrilato de hidroxietilo) con poliisocianatos, o la funcionalidad ácido con poliaziridinas.

Un modo típico de curado ambiente de 1 paquete es la reticulación iónica. Esto se puede realizar combinando la funcionalidad ácido o hidroxilo con complejos de iones metálicos, tales como zinc, calcio, zirconio o aluminio.

Se pretende utilizar estos polímeros vinílicos o mezcla de polímeros tal como se han descrito anteriormente en aplicaciones con disolventes orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) con emisiones reducidas, preferentemente en aplicaciones con VOC nulo. Esto significa que el nivel VOC de la emulsión acuosa de acuerdo con la invención es preferentemente inferior a 420 g/L, de manera más preferida inferior a 125 g/L, de manera aún más preferida inferior a 50 g/L, de la manera más preferida inferior a 5 g/L.

Las emulsiones poliméricas de acuerdo con la invención se pueden utilizar como aglutinante en recubrimientos, pinturas, lacas, tintas, barniz de sobreimpresión, recubrimientos de película o adhesivos. En particular, la composición de la invención puede estar en forma de (es decir, formulada como) una pintura para usos arquitectónicos o industriales.

Las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos tales como, por ejemplo, madera, papel, plásticos, fibras, metal, vidrio, cerámicas, yeso, asfalto, cartón, cuero y hormigón. La aplicación se puede realizar mediante cualquier método convencional incluidos la aplicación con cepillo, inmersión, recubrimiento por aspersión, pulverización, recubrimiento con rodillos y recubrimiento con almohadillas.

La composición una vez aplicada se puede dejar secar de manera natural a temperatura ambiente o se puede

acelerar el proceso de secado (si es factible) con calor.

Además, se proporciona de acuerdo con la invención un recubrimiento obtenido a partir de una composición de recubrimiento acuosa tal como se ha definido anteriormente.

- 5 Además, se proporciona de acuerdo con la invención un método para recubrir un sustrato que comprende aplicar una composición de recubrimiento acuosa tal como se ha definido anteriormente a un sustrato e inducir o permitir que el medio portador acuoso de la composición se elimine.

Además, se proporciona de acuerdo con la invención un sustrato recubierto que se ha preparado aplicando una composición acuosa tal como se ha definido anteriormente a un sustrato e induciendo o permitiendo que el medio portador acuoso de la composición se elimine.

- 10 La presente invención se ilustra a continuación adicionalmente pero de ninguna manera está limitada por la referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique de otra manera todas las partes, porcentajes y proporciones se dan en función del peso.

Métodos de prueba

Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (GCMS)

- 15 Se determinó el contenido de monómeros de éster de itaconato libres mediante GCMS. Los análisis de GCMS se realizaron en un Trace GC - DSQ MS (Interscience, Breda, Países Bajos) equipado con un automuestreador robótico CTC combi Pal para el gas de la parte superior del vial se ha utilizado. El gas portador fue Helio y se ha utilizado una columna CP Sil 5 lowbleed/MS, 25 m x 0.25 mm d.i., 1.0 µm (CP n.º 7862).

- 20 El horno de GC se programó a partir de 50 °C (5 min) seguido por diferentes rampas de temperatura secuenciales de 5 °C/min hasta 70 °C (0 min), 15 °C/min hasta 220 °C (0 min) y finalizó con 25 °C/min hasta 280 °C (10 min). Se utilizó un flujo continuo de helio de 1.2 mL/min. Se realizó una inyección con división de flujo en caliente a 300 °C en un vaporizador de temperatura programado (PTV, por sus siglas en inglés). El volumen de inyección fue de 1 µL. La línea de transferencia MS y la fuente de iones se mantuvieron ambas a 250 °C. Las muestras se midieron con monitorización de un único ion (SIM, por sus siglas en inglés). Para el caso específico de itaconato de dimetilo (DMI, por sus siglas en inglés) se utilizaron masas de 127.0 y 59.0 Da, para el patrón interno se aplicaron masas de 55.0 y 73.0 (acrilato de isobutilo). Las soluciones de muestra fueron de aproximadamente 500 mg en 3 mL de solución de patrón interno (acrilato de isobutilo en acetona). La calibración se realizó con 5 niveles de concentración diferentes de 0 a 500 ppm. El cálculo se realizó utilizando Microsoft Excel con una curva de calibración lineal.

Ejemplo 1 - Polímero monofásico

- 30 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 339.0 partes de agua desmineralizada, 1.5 partes de bicarbonato de sodio y 25.5 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. El contenido del reactor se calentó hasta 90 °C. A 50 °C, se añadió un 10% de un suministro de monómeros constituido por 13.8 partes de ácido acrílico, 45.1 partes de metacrilato de metilo, 137.6 partes de itaconato de dimetilo y 78.7 partes de acrilato de butilo junto con un 15% de un suministro de iniciador constituido por 1.5 partes de persulfato de sodio y 58.7 partes de agua desmineralizada. A 90 °C, se inició el suministro del resto de los suministros de monómeros e iniciador. Ambos suministros llevaron 210 minutos. La mezcla se agitó a 90 °C durante 30 minutos, tras los cuales la composición monomérica de refuerzo, constituida por 22.3 partes de estireno y 8.3 partes de acrilato de butilo, se suministró al reactor a lo largo de un periodo de 30 minutos. Cuando finalizó este suministro, se lavó el tanque de suministro con 3.6 partes de agua desmineralizada. El lote se agitó a 90 °C durante 30 minutos más tras los cuales se añadieron 0.4 partes de una suspensión espesa al 70% de hidroperóxido de *t*-butilo y 0.5 partes de agua desmineralizada. Una solución de 0.2 partes de ácido *i*-ascórbico en 3.6 partes de agua desmineralizada se suministró durante un periodo de 20 minutos. La emulsión se enfrió hasta 90 °C, el pH se ajustó hasta 8.0 utilizando una solución al 25% de amoniaco en agua. El contenido de sólidos final se ajustó hasta un 45% utilizando agua desmineralizada.
- 45 La emulsión final tuvo un contenido de sólidos de un 45%, una concentración de itaconato total de un 45% respecto a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 132 mg/L.

Ejemplo 2 - Polímero monofásico

- 50 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 339.0 partes de agua desmineralizada, 1.5 partes de bicarbonato de sodio y 25.5 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. El contenido del reactor se calentó hasta 90 °C. A 50 °C, se añadió un 10% de un suministro de monómeros constituido por 5.5 partes de ácido acrílico, 123.9 partes de itaconato de dimetilo, 68.8 partes de itaconato de dibutilo y 77.1 partes de acrilato de butilo junto con un 15% de un suministro de iniciador constituido por 1.5 partes de persulfato de sodio y 58.7 partes de agua desmineralizada. A 90 °C, se inició el

- 5 suministro del resto de los suministros de monómeros e iniciador. Ambos suministros llevaron 210 minutos. La mezcla se agitó a 90 °C durante 30 minutos, tras los cuales la composición monomérica de refuerzo, constituida por 30.6 partes de estireno, se suministró al reactor a lo largo de un periodo de 30 minutos. Cuando finalizó este suministro, se lavó el tanque de suministro con 3.6 partes de agua desmineralizada. El lote se agitó a 90 °C durante 30 minutos más tras los cuales se añadieron 0.4 partes de una suspensión espesa al 70% de hidroperóxido de *t*-butilo y 0.5 partes de agua desmineralizada. Una solución de 0.2 partes de ácido *i*-ascórbico en 3.6 partes de agua desmineralizada se suministró durante un periodo de 20 minutos. La emulsión se enfrió hasta 90 °C, el pH se ajustó hasta 8.0 utilizando una solución a 25% de amoniaco en agua. El contenido de sólidos final se ajustó hasta un 45% utilizando agua desmineralizada.
- 10 La emulsión final tuvo un contenido de sólidos de un 45%, una concentración de itaconato total de un 63% respecto a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 4869 mg/L.

Ejemplo 3 - Polímero de un oligómero

Síntesis del oligómero

- 15 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se adicionaron 1582.2 partes de agua desmineralizada y 3.0 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. La mezcla se calentó hasta 80 °C. A 60 °C, se añadió un 5% de un suministro de monómeros constituido por 303.3 partes de agua desmineralizada, 8.9 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio, 5.7 partes de laurilmercaptano, 2.8 partes de ácido 3-marctopropiónico, 251.7 partes de metacrilato de metilo, 366.8 partes de itaconato de dimetilo, 35.5 partes de ácido metacrílico y 56.9 partes de diacetona acrilamida. A 80 °C, se añadió una solución de 0.6 partes de persulfato de sodio en 27.6 partes de agua desmineralizada. 10 minutos más tarde, se inició un suministro de catalizador que comprendía 1.5 partes de persulfato de sodio y 98.0 partes de agua desmineralizada junto con el suministro del resto del suministro de monómeros. Ambos suministros llevaron 360 minutos. Después de que finalizara el suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 26.4 partes de agua desmineralizada. Se mantuvo una temperatura de 80 °C durante 30 minutos, tras los cuales se añadió al reactor una mezcla de 38.3 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua y 42.0 partes de agua desmineralizada. El contenido del reactor se agitó a 80 °C durante 60 minutos, tras los cuales se enfrió el oligómero hasta la temperatura ambiente. El contenido de sólidos del producto resultante se corrigió hasta un 25% con agua desmineralizada. El producto final tuvo un pH de 8.2.

Síntesis del oligómero-polímero

- 30 En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 103.9 partes de agua desmineralizada y 504.3 partes del oligómero. El contenido del reactor se calentó hasta 60 °C. A 60 °C, se añadió un 50% de un suministro de monómeros constituido por 46.5 partes de metacrilato de butilo, 33.1 partes de acrilato de butilo, 56.9 partes de itaconato de dimetilo y 56.9 partes de itaconato de dibutilo tras lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 partes de agua desmineralizada y después un tercio de una solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. La temperatura se incrementó en los 5 minutos posteriores. Después del máximo de temperatura a aproximadamente 84 °C, se añadieron 6.9 partes de agua desmineralizada y la temperatura de la emulsión se mantuvo a 80 °C durante 30 minutos, tras los cuales el lote se enfrió hasta 60 °C. A continuación, se adicionó el resto del suministro de monómeros y el contenido del reactor se agitó durante 5 minutos. A continuación, 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 partes de agua desmineralizada y después un tercio de la solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. Esta vez la temperatura máxima fue de aproximadamente 75 °C, tras lo cual el lote se agitó a 75 °C durante 30 minutos. A continuación, se añadió la composición monomérica de refuerzo constituida por 20.9 partes de estireno y 13.3 partes de acrilato de butilo, y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 partes de agua desmineralizada y después el último tercio de una solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. La temperatura aumentó hasta ± 67 °C. Después de 30 minutos a 67 °C, se añadió una posreacción constituida por 0.4 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 0.6 partes de agua desmineralizada y después una solución de 0.3 partes de ácido *i*-ascórbico en 4.4 partes de agua desmineralizada. Toda la mezcla se agitó durante 20 minutos y se enfrió hasta 30 °C. Se añadieron 4.3 partes de dihidrazida adípica. El lote se agitó durante 5 minutos y se filtró.

La emulsión final tuvo un contenido de sólidos de un 40%, una concentración de itaconato total de un 50% respecto a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 597 mg/L.

Ejemplo 4 - Polímero secuencial

- 55 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 164.3 partes de agua desmineralizada, el cual se calentó hasta 82 °C. A continuación, se añadieron 0.2 partes de bicarbonato de sodio, 13.0 partes de Surfagene FAZ109, 12.6 partes de agua desmineralizada y 0.2 partes de una

solución al 25% de amoniaco en agua. Después de 5 minutos, se adicionó una solución de 0.2 partes de persulfato de sodio en 3.2 partes de agua desmineralizada, y directamente después un 10% de un suministro de monómeros, constituido por 81.5 partes de agua desmineralizada, 0.2 partes de bicarbonato de sodio, 15.7 partes de Surfagene FAZ109, 9.5 partes de ácido acrílico, 70.1 partes de acrilato de butilo, 43.3 partes de itaconato de dimetilo, 65.0 partes de itaconato de dibutilo y 28.7 partes de metacrilato de metilo. La temperatura aumentará automáticamente hasta aproximadamente 90 °C. A 90 °C, se iniciaron un 80% de un suministro de iniciador constituido por 16.4 partes de agua desmineralizada, 0.8 partes de persulfato de sodio, 0.1 partes de bicarbonato de sodio y 5.5 partes de Surfagene FAZ109 y el resto del suministro de monómeros, y la temperatura se mantuvo a 90 °C. Ambos suministros llevaron 180 minutos. Al final del suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 3.2 partes de agua desmineralizada. Al final de ambos suministros, el contenido del reactor se agitó durante 30 minutos mientras se añadía al reactor una mezcla de 0.4 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua y 0.5 partes de agua desmineralizada, y se añadieron 6.4 partes de agua desmineralizada al material restante del suministro de iniciador.

A continuación, se inició el segundo suministro de monómeros, constituido por 16.7 partes de agua desmineralizada, 0.1 partes de bicarbonato de sodio, 9.1 partes de Surfagene FAZ109, 2.7 partes de ácido acrílico, 24.4 partes de itaconato de dimetilo, 2.7 partes de itaconato de dibutilo, 5.9 partes de acrilato de butilo y 18.4 partes de metacrilato de metilo. Este suministro llevó 60 minutos. Simultáneamente, el resto del suministro de iniciador se suministró durante un periodo de 90 minutos. Cuando hubo finalizado el suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 3.2 partes de agua desmineralizada. 30 minutos después del final del suministro de iniciador, se suministró durante 30 minutos una composición monomérica de refuerzo constituida por 27.1 partes de estireno. El contenido del reactor se agitó durante 30 minutos y se enfrió hasta 60 °C. A continuación, se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 0.4 partes de agua desmineralizada, a la vez que se suministraba simultáneamente un suministro de una solución de 0.2 partes de ácido *l*-ascórbico en 13.4 partes de agua desmineralizada. Este suministro llevó 20 minutos. Este lote se agitó a 60 °C durante 30 minutos más y se enfrió hasta 30 °C. El pH de la emulsión se ajustó hasta 8.0 utilizando una solución al 25% de amoniaco en agua y el contenido de sólidos se ajustó a un 44% utilizando agua desmineralizada.

La emulsión final tiene un contenido de sólidos de un 44%, una concentración de itaconato total de un 45% respecto a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 314 mg/L.

Ejemplo 5 - Polímero secuencial

A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 164.3 partes de agua desmineralizada, el cual se calentó hasta 82 °C. A continuación, se añadieron 0.2 partes de bicarbonato de sodio, 13.0 partes de Surfagene FAZ109, 12.6 partes de agua desmineralizada y 0.2 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua. Después de 5 minutos, se adicionó una solución de 0.2 partes de persulfato de sodio en 3.2 partes de agua desmineralizada, y directamente después un 10% de un suministro de monómeros, constituido por 72.0 partes de agua desmineralizada, 0.2 partes de bicarbonato de sodio, 15.7 partes de Surfagene FAZ109, 9.5 partes de ácido acrílico, 67.8 partes de acrilato de butilo, 43.3 partes de itaconato de dimetilo, 65.0 partes de itaconato de dibutilo, 19.0 partes de Plex 6852 (de Evonik*) y 21.6 partes de metacrilato de metilo. La temperatura aumentará automáticamente hasta aproximadamente 90 °C. A 90 °C, se iniciaron un 80% de un suministro de iniciador constituido por 16.4 partes de agua desmineralizada, 0.8 partes de persulfato de sodio, 0.1 partes de bicarbonato de sodio y 5.5 partes de Surfagene FAZ109 y el resto del suministro de monómeros, y la temperatura se mantuvo a 90 °C. Ambos suministros llevaron 180 minutos. Al final del suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 3.2 partes de agua desmineralizada. Al final de ambos suministros, el contenido del reactor se agitó durante 30 minutos mientras se añadía al reactor una mezcla de 0.4 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua y 0.5 partes de agua desmineralizada, y se añadieron 6.4 partes de agua desmineralizada al material restante del suministro de iniciador.

A continuación, se inició el segundo suministro de monómeros, constituido por 13.9 partes de agua desmineralizada, 0.1 partes de bicarbonato de sodio, 9.1 partes de Surfagene FAZ109, 2.7 partes de ácido acrílico, 24.4 partes de itaconato de dimetilo, 2.7 partes de itaconato de dibutilo, 5.4 partes de Plex 6852*, 5.3 partes de acrilato de butilo y 16.4 partes de metacrilato de metilo. Este suministro llevó 60 minutos. Simultáneamente, el resto del suministro de iniciador se suministró durante un periodo de 90 minutos. Cuando hubo finalizado el suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 3.2 partes de agua desmineralizada. 30 minutos después del final del suministro de iniciador, se suministró durante 30 minutos una composición monomérica de refuerzo constituida por 27.1 partes de estireno. El contenido del reactor se agitó durante 30 minutos y se enfrió hasta 60 °C. A continuación, se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 0.4 partes de agua desmineralizada, a la vez que se suministraba simultáneamente un suministro de una solución de 0.2 partes de ácido *l*-ascórbico en 13.4 partes de agua desmineralizada. Este suministro llevó 20 minutos. Este lote se agitó a 60 °C durante 30 minutos más y se enfrió hasta 30 °C. El pH de la emulsión se ajustó hasta 8.0 utilizando una solución al 25% de amoniaco en agua y el contenido de sólidos se ajustó a un 44% utilizando agua desmineralizada.

La emulsión final tuvo un contenido de sólidos de un 44%, una concentración de itaconato total de un 45% respecto

a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 685 mg/L.

* Plex 6852 es *N*-(2-metacriloxietil)etilenurea al 50% en agua (de Evonik)

Ejemplo 6 - Polímero de un oligómero

Síntesis del oligómero

5 A un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se adicionaron 1582.2 partes de agua desmineralizada y 3.0 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio. La mezcla se calentó hasta 80 °C. A 60 °C, se añadió un 5% de un suministro de monómeros constituido por 303.3 partes de agua desmineralizada, 8.9 partes de una solución al 30% en peso de laurilsulfato de sodio, 5.7 partes de laurilmercaptano, 2.8 partes de ácido 3-marcaptopropiónico, 251.7 partes de metacrilato de metilo, 366.8 partes de itaconato de dimetilo, 35.5 partes de ácido metacrílico y 56.9 partes de diacetona acrilamida. A 80 °C, se añadió una solución de 0.6 partes de persulfato de sodio en 27.6 partes de agua desmineralizada desmineralizada. 10 minutos más tarde, se inició un suministro de catalizador que comprendía 1.5 partes de persulfato de sodio y 98.0 partes de agua desmineralizada junto con el suministro del resto del suministro de monómeros. Ambos suministros llevaron 10 minutos más tarde, se inició un suministro de catalizador que comprendía 1.5 partes de persulfato de sodio y 98.0 partes de agua desmineralizada junto con el suministro del resto del suministro de monómeros. Ambos suministros llevaron 360 minutos. Después de que finalizara el suministro del monómero, se lavó el tanque de suministro con 26.4 partes de agua desmineralizada. Se mantuvo una temperatura de 80 °C durante 30 minutos, tras los cuales se añadió al reactor una mezcla de 38.3 partes de una solución al 25% de amoniaco en agua y 42.0 partes de agua desmineralizada. El contenido del reactor se agitó a 80 °C durante 60 minutos, tras los cuales se enfrió el oligómero hasta la temperatura ambiente. El contenido de sólidos del producto resultante se corrigió hasta un 25% con agua desmineralizada. El producto final tuvo un pH de 8.2.

Síntesis del oligómero-polímero

En un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se añadieron 103.9 partes de agua desmineralizada y 504.3 partes del oligómero. El contenido del reactor se calentó hasta 60 °C. A 60 °C, se añadió un 50% de un suministro de monómeros constituido por 79.6 partes de acrilato de butilo, 34.1 partes de itaconato de dimetilo y 79.6 partes de itaconato de dibutilo tras lo cual se agitó la emulsión durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 partes de agua desmineralizada y después un tercio de una solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. La temperatura se incrementó en los 5 minutos posteriores. Después del máximo de temperatura a aproximadamente 84 °C, se añadieron 6.9 partes de agua desmineralizada y la temperatura de la emulsión se mantuvo a 80 °C durante 30 minutos, tras los cuales el lote se enfrió hasta 60 °C. A continuación, se adicionó el resto del suministro de monómeros y el contenido del reactor se agitó durante 5 minutos. A continuación, 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 parte de agua desmineralizada y después un tercio de la solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. Esta vez la temperatura máxima fue de aproximadamente 75 °C, tras lo cual el lote se agitó a 75 °C durante 30 minutos. A continuación, la composición monomérica de refuerzo constituida por 13.8 partes de estireno y 20.4 partes de acrilato de butilo, y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Se añadieron 0.3 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 1.0 partes de agua desmineralizada y después el último tercio de una solución de 0.7 partes de ácido *i*-ascórbico en 13.2 partes de agua desmineralizada. La temperatura aumentó hasta ± 67 °C. Después de 30 minutos a 67 °C, se añadió una posreacción constituida por 0.4 partes de una suspensión espesa al 70% en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, 0.6 partes de agua desmineralizada y después una solución de 0.3 partes de ácido *i*-ascórbico en 4.4 partes de agua desmineralizada. Toda la mezcla se agitó durante 20 minutos y se enfrió hasta 30 °C. Se añadieron 4.3 partes de dihidrazida adípica. El lote se agitó durante 5 minutos y se filtró.

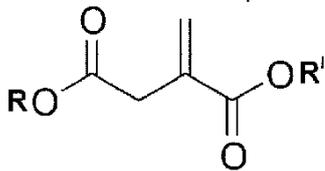
La emulsión final tuvo un contenido de sólidos de un 40%, una concentración de itaconato total de un 50% respecto a los monómeros totales y un contenido de éster de itaconato libre de 122 mg/L.

45

REIVINDICACIONES

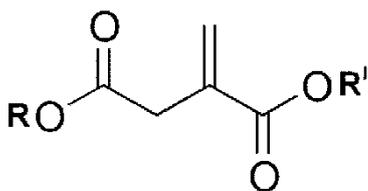
1. Una emulsión acuosa que comprende al menos un polímero vinílico, comprendiendo dicho polímero vinílico:

a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



I.

- 5 donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo;
- b) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos;
- c) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b);
y de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros totales de una composición monomérica de refuerzo añadida posteriormente y polimerizada después de la polimerización de los monómeros a), b) y c);
- 10 donde a) + b) + c) y la composición monomérica de refuerzo constituyen el 100%; y
- donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de éster de itaconato libre en función del peso total de la emulsión acuosa.
2. Una emulsión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 donde el polímero vinílico es un polímero de un oligómero vinílico.
- 15 3. Una emulsión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 donde el componente a) se selecciona a partir del grupo constituido por ésteres dialquílicos del ácido itacónico, ésteres diarílicos del ácido itacónico y combinaciones de estos.
4. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el componente b) comprende al menos uno o más monómeros funcionales ácidos seleccionados a partir de la lista constituida por
- 20 ácido itacónico, anhídrido itacónico, ésteres monoalquílicos del ácido itacónico, ésteres monoarílicos del ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxietilo y combinaciones de estos.
5. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el componente c) y/o la composición monomérica de refuerzo comprende al menos uno o más monómeros seleccionados a partir de la lista constituida por (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo,
- 25 estireno y combinaciones de estos.
6. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polímero vinílico comprende además uno o más monómeros vinílicos di- o trifuncionales seleccionados a partir de los grupos constituidos por diacrilato de etilendiol, diacrilato de butilendiol, diacrilato de hexilendiol, (met)acrilato de alilo, triacrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno y combinaciones de estos.
- 30 7. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polímero vinílico comprende además de un 2 a un 12% en peso de monómeros funcionales de ureido.
8. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polímero vinílico comprende además de un 0.1 a un 10% en peso de monómeros que comprenden una funcionalidad reticulante y/o de adhesión.
- 35 9. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polímero vinílico comprende al menos un 50% en peso de monómeros obtenidos a partir de un recurso renovable.
10. Una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el nivel de VOC de la emulsión acuosa es inferior a 420 g/L.
- 40 11. Un proceso para preparar una emulsión acuosa que comprende al menos un polímero vinílico, comprendiendo dicho proceso al menos los pasos de:
- I. polimerización en emulsión de:
- a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



I.

donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo;

- b) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos;
- c) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b);

- 5 II. polimerización en emulsión de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros de una composición monomérica de refuerzo, en presencia del polímero vinílico obtenido en el paso I:

donde los monómeros en I y II constituyen el 100% y donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de monómeros de éster de itaconato libres de fórmula I en función del peso total de la emulsión acuosa.

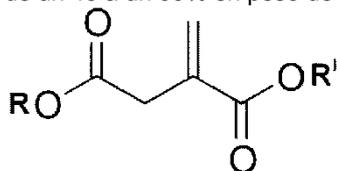
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11 donde el polímero vinílico es un polímero multietapa.

- 10 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 donde el polímero multietapa tiene una fase con una Tg en un intervalo de -50 °C a +20 °C y otra fase con una Tg en un intervalo de +30 a 130 °C.

14. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13 donde el polímero multietapa es un polímero de un oligómero vinílico, comprendiendo dicho proceso al menos los pasos de:

I. polimerización en emulsión de componentes que comprenden:

- 15 a) de un 45 a un 99% en peso de monómeros de éster de itaconato que tienen la fórmula I:



I.

donde R y R' son independientemente un grupo alquilo o arilo,

- b) de un 0.1 a un 15% en peso de monómeros insaturados iónicos o potencialmente iónicos,
- c) de un 0 a un 54% en peso de monómeros insaturados, diferentes de a) y b), para preparar un oligómero,

- 20 II. polimerización en emulsión de monómeros insaturados que comprenden los componentes a), b) y c) para preparar un polímero;

donde la diferencia de Tg entre el oligómero del paso I y el polímero del paso II es de al menos 10 °C;

- 25 III. polimerización en emulsión de un 0.9 a un 54.9% en peso de monómeros de una composición monomérica de refuerzo, en presencia del polímero de un oligómero vinílico resultante;

donde los monómeros en I, II y III constituyen el 100% y donde la emulsión acuosa contiene menos de un 0.5% en peso de monómeros de éster de itaconato libres de fórmula I en función del peso total de la emulsión acuosa.

15. Un proceso para preparar una emulsión acuosa de acuerdo con la reivindicación 14, comprendiendo dicho proceso al menos los pasos de:

- 30 I. preparar una solución o emulsión acuosa de un oligómero funcional ácido,

II. llevar a cabo un proceso de polimerización en emulsión acuosa para formar una emulsión acuosa de un polímero hidrófobo en presencia de la solución o emulsión acuosa del oligómero.

16. Un recubrimiento obtenido a partir de una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

- 35 17. Un método para recubrir un sustrato que comprende aplicar una emulsión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato e inducir o permitir que el medio portador acuoso de la emulsión se elimine.

18. Un sustrato recubierto que se ha preparado aplicando una emulsión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato e inducir o permitir que el medio portador acuoso de la composición se elimine.