

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 572**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/06** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2010 PCT/EP2010/055568**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010 WO10125032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2010 E 10715252 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2430105**

54 Título: **Sistema aglutinante acuoso que comprende componentes epoxi-funcionales y carboxilo-funcionales, un proceso para su fabricación, y un método para el uso del mismo**

30 Prioridad:

**29.04.2009 EP 09159124**

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

**31.05.2018**

73 Titular/es:

**ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)  
Bundesstrasse 175  
8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es:

**BILLIANI, JOHANN;  
FRIEDL, MAXIMILIAN;  
ROSSMANN, KARL y  
BAMBACH, ERIK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 670 572 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).

## DESCRIPCION

Sistema aglutinante acuoso que comprende componentes epoxi-funcionales y carboxilo-funcionales, un proceso para su fabricaion, y un método para el uso del mismo

5 La presente invención se refiere a un sistema aglutinante acuoso que comprende componentes epoxi-funcionales y carboxilo-funcionales. También se refiere a un proceso de fabricación de dicho sistema aglutinante acuoso que comprende componentes epoxi-funcionales y carboxilo-funcionales, y a un método de uso del mismo en la preparación de composiciones de revestimiento.

10 Los sistemas aglutinantes acuosos para composiciones de revestimiento son atractivos por su baja emisión de compuestos orgánicos volátiles, y también por la facilidad de limpieza de los equipos de revestimiento en comparación con los sistemas aglutinantes a base de disolventes. En el campo de las composiciones de revestimiento a base de polímeros acrílicos, se han conocido sistemas que se pueden reticular con isocianatos polifuncionales bloqueados o no bloqueados, reticulantes a base de resina amínica, o también los denominados sistemas autoreticulantes en los que no se tiene que añadir reticulante separadamente, antes de la aplicación de la composición de revestimiento a un sustrato.

15 En la patente de los Estados Unidos 5.075.370, se describe una composición de revestimiento en la que los isocianatos no bloqueados se combinan con poliol de poliacrilato dispersado en forma acuosa. En la solicitud de patente europea EP 1 908 807 A1, se describe una combinación de una emulsión de una resina acrílica hidroxifuncional y una dispersión acuosa de una resina de melamina hidrofóbica. Por el documento EP 0 846 739 A2 se conoce una composición de revestimiento que comprende una resina acrílica que contiene un grupo hidroxilo y una  
20 emulsión de una resina acrílica hidroxifuncional y reticulantes polifuncionales tales como resinas aminoplásticas, resinas fenólicas, e isocianatos polifuncionales opcionalmente bloqueados.

25 El objeto de la presente invención era proporcionar un sistema de resina aglutinante que no necesita un reticulante añadido, que se reticula térmicamente, sin liberar compuestos volátiles, que es el caso cuando se usan resinas aminoplásticas o fenólicas, o isocianatos bloqueados, como reticulantes, y que tiene curado rápido y alto brillo y retención de brillo incluso cuando se lo somete a un ambiente húmedo a temperaturas elevadas, como 40 °C.

Se ha encontrado en los experimentos que han conducido a la presente solicitud que un sistema aglutinante que comprende un polímero ácido-funcional y un polímero epoxi-funcional, en donde preferiblemente, ambos polímeros pertenecen a la misma familia química, exhiben estas propiedades deseadas.

30 Los polímeros P1 y P2 se consideran como pertenecientes a la misma familia, para el propósito de esta invención, si al menos 30% de la masa de los monómeros usados para producir P1 y al menos 30% de los monómeros usados para producir P2 tienen los mismos grupos funcionales que participan en la reacción de polimerización. A modo de ejemplo, los grupos funcionales utilizados para producir un poliéster son grupos ácido y grupos hidroxilo, por lo que P1 y P2 son ambos poliésteres para el propósito de esta invención si al menos 30% de los monómeros usados para  
35 producir P1 y al menos 30 % de los monómeros utilizados para producir P2 son moléculas que tienen al menos dos grupos ácidos, o al menos dos grupos hidroxilo, o al menos un grupo ácido y al menos un grupo hidroxilo. De forma similar, P1 y P2 son ambos poli(met)acrilatos para el propósito de esta invención si al menos 30% de los monómeros usados para producir P1 y al menos 30% de los monómeros usados para producir P2 son moléculas que tienen al menos un grupo (meth)acrilo. En este caso, el grupo funcional que participa en la reacción de polimerización es el  
40 grupo vinilo del grupo (met) acrílo.

El término "(met)acrilo" se refiere a acrílo o metacrilo, significando o bien acrílo o metacrilo individualmente, o ambos acrílo y metacrilo en combinación.

45 El sistema aglutinante acuoso de esta invención comprende un polímero A ácido-funcional y un polímero B epoxifuncional, en donde el polímero A y el polímero B pertenecen preferiblemente a la misma familia, y en donde el polímero A comprende porciones que tienen al menos un grupo ácido, y el polímero B comprende porciones que tienen al menos un grupo epoxi. Las cantidades de polímeros A y B se eligen para proporcionar una relación entre la cantidad de sustancia n(Ac) de grupos ácidos en A y la cantidad de sustancia n(EP) de grupos epoxi en B de 5 mol: 1 mol a 0,5 mol a 1 mol. Preferiblemente, esta relación es de 2 mol: 1 mol a 0,51 mol: 1 mol, y más preferida, de 1,5 mol: 1 mol a 0,52 mol. La más preferida es una relación en el intervalo de 1,5 mol: 1 mol a 0,54 mol: 1 mol.

50 Como es sabido por un experto en la técnica, la cantidad de sustancia de grupos ácidos en un polímero puede determinarse por titulación acidimétrica clásica (p. ej., DIN 53 402), y la cantidad de sustancia de grupos epóxido en un polímero puede determinarse por titulación con ácido (ácido perclórico o bromhídrico, disuelto en ácido acético glacial), utilizando un catalizador de transferencia de fase -bromuro de tetrametilamonio-, ver p. ej. ASTM D 1652. La selección de la relación adecuada se realiza simplemente eligiendo el tipo y la cantidad apropiados de monómeros para los polímeros A y B.  
55

Los polímeros A preferidos son copolímeros acrílicos, poliésteres y poliuretanos. Se prefiere adicionalmente que el polímero A tenga una cantidad suficiente de grupos ácido que permita que el polímero A se emulsione en agua

- después de al menos una neutralización parcial de los grupos ácidos. Una cantidad suficiente para dichos grupos ácidos corresponde preferiblemente a un número de ácido del polímero A de desde 15 mg/g a 250 mg/g. Los polímeros B preferidos son copolímeros acrílicos. Una combinación particularmente preferida es cualquiera de los polímeros A mencionados con el polímero B que es un copolímero acrílico, cuando este último se prepara en presencia de polímero A y se polimeriza en una dispersión acuosa bajo condiciones de cizallamiento para formar al menos parcialmente polímeros de núcleo-corteza, donde el polímero A forma el núcleo, y el polímero B forma la corteza. En el contexto de esta invención, cualquier polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados donde la mezcla de monómeros tiene una fracción en masa de al menos 10% de porciones de acrilato o metacrilato se denomina copolímero acrílico.
- 5 En el caso de los copolímeros acrílicos A, estos se derivan preferiblemente de monómeros ácido-funcionales olefinicamente insaturados A1, y adicionalmente, porciones derivadas de ésteres olefinicamente insaturados A2 que no tienen grupos ácidos y pueden ser al menos uno de los ésteres olefinicamente insaturados A21 de monómeros ácido-funcionales olefinicamente insaturados A211 y alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos A212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, y ésteres olefinicamente insaturados A22 de ácidos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos A221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes olefinicamente insaturados A222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, y opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados A3 seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinil aromáticos A31, cetonas olefinicamente insaturadas A32, éteres olefinicamente insaturados A33, y nitrilos de ácido olefinicamente insaturados A34.
- 10 En el caso de los poliésteres A, estos son policondensados de monómeros ácido-funcionales e hidroxifuncionales, preferiblemente de diácidos A82 y compuestos dihidroxilados A92, donde hasta 10% de las cantidades de sustancia de estos compuestos difuncionales pueden ser reemplazados por ácidos trifuncionales o de funcionalidad superior A83 y por compuestos hidroxilados trifuncionales o de funcionalidad superior A93, respectivamente. La formación de un grado demasiado alto de ramificación o reticulación puede evitarse si se añaden ácidos monofuncionales A81 y/o compuestos monohidroxilados A91. También es posible reemplazar al menos una parte de los diácidos A82 y compuestos dihidroxilados A92 por hidroxiacidos A7 que tienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido. Los hidroxiacidos A73 que tienen más de un grupo funcional de alguno de los grupos hidroxilo o grupos ácido, o de ambos, también conducen a la formación de polímeros ramificados, y también reticulados.
- 15 En una realización preferida, la compatibilidad entre un copolímero acrílico B y un poliéster A se puede mejorar injertando al menos uno de los monómeros A1, A2 y A3 en el polímero de poliéster, en donde en este caso, se prefiere tener porciones derivadas de diácidos insaturados o compuestos dihidroxilados presentes en el polímero, o monómeros que tienen un átomo de carbono terciario que lleva un átomo de hidrógeno que es escindido fácilmente por un radical.
- 20 En el caso de los poliuretanos A, estos son productos de poliadición de isocianatos difuncionales A61, de compuestos hidroxilados difuncionales A62, que comprenden al menos un compuesto dihidroxilado oligomérico o polimérico A621 que tiene preferiblemente una masa molar media numérica de al menos 400 g/mol, seleccionados del grupo que consiste en poliéter dioles, poliéster dioles, poliolefina dioles, poliamida dioles, policarbonato dioles, y polilactona dioles y, opcionalmente, también dioles de hidrocarburos alifáticos monoméricos A622 que tienen una masa molar de no más de 400 g/mol de ácidos hidroxicarboxílicos o amínicos A63, y opcionalmente, de extensores de cadena A64 que tienen al menos dos grupos que son reactivos frente a isocianatos, y que no son compuestos según A622, y también opcionalmente, interruptores de cadena A65 que tienen un grupo que es reactivo con isocianatos seleccionados de el grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios, y grupos mercaptano, y opcionalmente, también uno o más grupos hidroxilo.
- 25 En una realización preferida, la compatibilidad entre un copolímero acrílico B y un poliuretano A se puede mejorar injertando al menos uno de los monómeros A1, A2, y A3 en el polímero de poliuretano, en donde en este caso, se prefiere tener porciones derivadas de diácidos insaturados o compuestos dihidroxilados presentes en el polímero, o monómeros que tienen un átomo de carbono terciario que lleva un átomo de hidrógeno que se escinde fácilmente por un radical.
- 30 Los copolímeros acrílicos preferidos B comprenden porciones derivadas de monómeros olefinicamente insaturados epoxi-funcionales B1 y, adicionalmente, porciones derivadas de ésteres olefinicamente insaturados B21 de monómeros olefinicamente insaturados ácido-funcionales B211 y alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos B212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, y opcionalmente, adicionalmente además, otros monómeros olefinicamente insaturados B3 seleccionados del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo B31, cetonas olefinicamente insaturadas B32, ésteres olefinicamente insaturados B22 de ácidos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos B221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes olefinicamente insaturados B222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, éteres olefinicamente insaturados B33, y nitrilos de ácido olefinicamente insaturados B34.
- 35 En una realización preferida, el sistema aglutinante acuoso tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 220 K a 360 K, preferiblemente de 260 K a 320 K.

## ES 2 670 572 T3

- En una realización preferida, la fracción en masa de los monómeros A1, basada en la masa del polímero A, es de 2% a 40%, particularmente preferido, de 2,5% a 30%.
- En una realización preferida, la fracción en masa de los monómeros A2, basada en la masa de polímero A, es de 15% a 65%.
- 5 En una realización preferida, también porciones derivadas de los monómeros A3 están presentes en el polímero A, y preferiblemente, la fracción en masa de los monómeros A3, basada en la masa del polímero A, es de 10% a 70%.
- En una realización preferida, la fracción en masa de los monómeros B1, basada en la masa del polímero B, es de 8% a 55%, particularmente preferido, de 10% a 50%.
- 10 En una realización preferida, la fracción en masa de los monómeros B2, basada en la masa de polímero B, es de 20% a 60%, preferiblemente, de 25% a 55%.
- En una realización preferida, también porciones derivadas de los monómeros B3 están presentes en el polímero B, y preferiblemente, la fracción en masa de monómeros B3, basada en la masa del polímero B, es de 5% a 65%, preferiblemente, de 20 % a 60%.
- 15 En una realización preferida, el polímero A es un copolímero acrílico y comprende adicionalmente porciones derivadas de monómeros olefinicamente insaturados hidroxifuncionales A4, preferiblemente con una fracción en masa de monómeros A4, basada en la masa de polímero A, de 5% a 40 %
- En una realización preferida, el índice de acidez del sistema aglutinante, basado en la suma de las masas de los polímeros A y B, es de 10 mg/g a 100 mg/g, particularmente preferido de 12 mg/g a 80 mg/g.
- 20 En una realización preferida, el contenido específico de grupos epóxido en el sistema aglutinante, medido como la cantidad de sustancia n(EP) de los grupos epóxido dividido por la suma de las masas de los polímeros A y B, es de 0,15 mol/kg a 2,5 mol/kg, particularmente preferiblemente, de 0,2 mol/kg a 2,0 mol/kg.
- En una realización preferida, el índice de hidroxilo del sistema aglutinante que comprende los polímeros A y B es de 0 mg/g a 100 mg/g.
- 25 La invención también se refiere a un proceso para producir dicho sistema aglutinante acuoso mezclando emulsiones acuosas de los polímeros A y B, en donde se proporciona una emulsión acuosa de polímero A, y también se produce una emulsión acuosa de polímero B por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros B1, B2, y opcionalmente, B3, preferiblemente en presencia de la emulsión preformada del polímero A. Preferiblemente, en el último caso, el polímero B se produce a una temperatura de reacción más baja que en el caso del polímero A, y por lo tanto, se prefieren iniciadores redox para producir el polímero B.
- 30 En el caso de que A sea un copolímero acrílico, se prepara preferiblemente mediante polimerización en emulsión de una mezcla que comprende monómeros A1, A2 y opcionalmente A3, y opcionalmente además A4, cuya reacción de polimerización se inicia mediante iniciadores de radicales comúnmente usados tales como como peróxidos, hidroperóxidos, peroxiacidos, peroxiéteres y compuestos azoicos alifáticos tales como azobis-isobutironitrilo, o por un sistema iniciador redox comúnmente usado tal como hidrogenosulfito de sodio/peroxodisulfato de potasio, o
- 35 peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico. Su índice de acidez es preferiblemente de al menos 15 mg/g, particularmente preferiblemente de 20 mg/g a 250 mg/g.
- La polimerización de monómeros olefinicamente insaturados que conducen al copolímero A acrílico se realiza preferiblemente a una temperatura de 70°C a 95°C, a presión ambiente. En este proceso preferido, primero se carga agua, se añaden un iniciador de radicales o un par iniciador redox que comprende un agente reductor y un agente de oxidación, disueltos en agua en cada caso, un emulsionante de naturaleza aniónica o no iónica, particularmente
- 40 preferiblemente, una combinación de ambos tipos de emulsionantes, se alimentan al recipiente de reacción, preferiblemente, junto con más agua, y una mezcla de monómeros A1 y A2, y opcionalmente, A3, y opcionalmente, además, A4.
- 45 En una realización preferida, se produce una emulsión acuosa de polímero A en la primera etapa mediante polimerización en emulsión de una mezcla que comprende monómeros A1, A2 y, opcionalmente, A3, y opcionalmente, además, A4, y el polímero B se produce en una segunda etapa por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros B1, B2, y B3 en presencia de la emulsión del polímero A formada en la primera etapa.
- 50 En el caso de que el polímero A sea un poliéster, diácidos A82 y compuestos dihidroxilados A92, opcionalmente en mezcla con compuestos ácidos tri-funcionales o de funcionalidad superior A83, y A93, y opcionalmente, además, en mezcla con compuestos monofuncionales A81 y A91, y opcionalmente, además, al menos una parte de los diácidos A82 y los compuestos dihidroxilados A92 pueden ser reemplazados por hidroxiaácidos A7 que tienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, preferiblemente, exactamente uno de cada uno de estos grupos. El poliéster se sintetiza preferiblemente en masa, mezclando y calentando los monómeros y eliminando el agua

formada por condensación. En una variante habitual, los denominados eductos o productos de partida o monómeros utilizados para la síntesis del poliéster pueden reemplazarse, en parte o completamente, por derivados de dichos eductos que conducen a la formación de condensados más volátiles que el agua, tales como alcoholes, ésteres de baja masa molar u otros compuestos fácilmente separables, tales como sales o cetonas formadas a partir de ésteres de ácidos con alcoholes insaturados, tales como ésteres de isopropenilo. El poliéster es o bien autoemulsionante en agua si está presente una cantidad suficiente de grupos ácidos en el polímero, preferiblemente correspondiendo a un índice de acidez de al menos 15 mg/g, particularmente preferiblemente de 20 mg/g a 250 mg/g, o puede emulsionarse mediante la adición de emulsionantes de uso común.

Como en el caso en el que el polímero A es un copolímero acrílico, la emulsión de poliéster en agua actúa como estabilizante y emulsionante para los monómeros usados en la polimerización en emulsión para formar el polímero B.

En el caso de que el polímero A sea un poliuretano, se prefiere, como lo normal, sintetizar un prepolímero isocianato-funcional en la primera etapa, por reacción de isocianatos difuncionales A61, de compuestos hidroxilados difuncionales A62, que comprenden al menos un compuesto dihidroxilado oligómero o polimérico A621 seleccionado del grupo que consiste en poliéter dioles, poliéster dioles, poliolefina dioles, poliamida dioles, policarbonato dioles, y polilactona dioles, y opcionalmente, también dioles hidrocarburos alifáticos monoméricos A622 que tienen una masa molar de no más de 400 g/mol, de los ácidos amino o hidroxicarboxílicos A63, en la primera etapa, cuya reacción se lleva a cabo comúnmente en solución, y conduce, según la estequiometría elegida, a un prepolímero isocianato-funcional que luego se dispersa en agua y reacciona con al menos uno de los extensores de cadena A64 que tiene al menos dos grupos que son reactivos frente a isocianatos, y que no son compuestos según A622, y los interruptores de cadena A65 que tienen un grupo que es reactivo con isocianatos seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios, y grupos mercaptano, y opcionalmente, también uno o más grupos hidroxilo. El componente ácido A63 se usa preferiblemente en una cantidad para dar un polímero de poliuretano que tiene un índice de acidez de al menos 15 mg/g, y particularmente preferido, de 20 mg/g a 250 mg/g.

La invención también se refiere a un método de uso del mencionado sistema aglutinante acuoso que comprende el mezclado de al menos uno de un aditivo antiespumante, un aditivo de flujo, un pigmento, un colorante y un catalizador de esterificación, la aplicación de la mezcla a un sustrato mediante pulverización, inmersión, recubrimiento con cuchilla, aplicación con brocha, recubrimiento con rodillo o recubrimiento por cortina y el calentamiento del sustrato revestido a una temperatura suficiente para iniciar la reacción entre los grupos epóxido en el polímero B y los grupos ácidos en el polímero A para formar un hidroxíster, preferiblemente al menos a 120°C, y más preferiblemente al menos a 160°C. Esta reacción entre los grupos epóxido en el polímero B y los grupos ácidos en el polímero A conduce a la reticulación entre los dos componentes poliméricos A y B. Por lo tanto, no es necesario usar un agente de curado adicional, tal como las conocidas resinas aminoplásticas, particularmente aquellas basadas en melamina y/o urea o urea sustituida, y aldehídos mono o polifuncionales, particularmente formaldehído. Por lo tanto, una ventaja particular es que el curado se realiza sin adición de reticulantes, por tanto sin liberación de subproductos gaseosos (los agentes de bloqueo o limitantes) emanados de reticulantes de isocianato bloqueados, o de alcoholes y/o formaldehído que se liberan al curar con reticulantes aminoplásticos. Sin embargo, la introducción de agentes de curado tales como los conocidos reticulantes de melamina formaldehído eterificados al menos parcialmente, o de isocianatos polifuncionales que pueden bloquearse opcionalmente, puede conducir a una mejor dureza si se desea. Debe tenerse cuidado, sin embargo, para limitar dichos reticulantes a una fracción en masa de menos del 5%, preferiblemente menos del 2%, basada en la suma de masas de los componentes resinosos y los reticulantes presentes en la pintura final o composición de revestimiento. Esta limitación conduce a un mejor brillo y conservación de la buena elasticidad de la película de revestimiento.

En una realización preferida, el sustrato es un metal, un metal recubierto con al menos una capa de un revestimiento, un metal recubierto con una capa de su óxido, cerámica, vidrio o un polímero termoplástico.

El sistema aglutinante es particularmente adecuado para el aislamiento de cables, el revestimiento de metales comunes tales como aluminio y zinc, para el revestimiento de vidrio que puede ser transparente o preferiblemente también de color, y para revestimientos sobre sustratos cerámicos. La ausencia de subproductos volátiles que se desarrollan durante el proceso de reticulación es particularmente ventajosa para aplicaciones en las que no se dispone de ningún equipo especial para quemar o absorber o incinerar los productos gaseosos escindidos cuando se utilizan los acostumbrados isocianatos bloqueados o reticulantes de resina aminoplástica o fenólica.

Otras ventajas de los sistemas aglutinantes de la presente invención son el menor amarillamiento térmico, la resistencia a la esterilización (mejor humedad y resistencia al agua a temperaturas elevadas), y la resistencia también a la lluvia ácida.

En comparación con las mezclas preparadas mezclando resinas epoxi-funcionales y ácido-funcionales que se han preparado por separado, el sistema aglutinante de la presente invención, si se produce según el proceso preferido, muestra un mejor brillo y una menor turbidez.

Los copolímeros acrílicos, poliésteres, y poliuretanos se producen según los métodos habituales que conoce un experto en la técnica.

Los siguientes monómeros son preferidos cuando se preparan los copolímeros A y B según la invención:

Como monómeros olefinicamente insaturados ácido-funcionales A1, se da preferencia a aquellos que tienen al menos un grupo ácido carboxílico, y de 3 a 10 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, y ácido vinilacético, así como a los semi-ésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados mencionados más abajo, preferiblemente los semi-ésteres de ácidos maleico y fumárico. Entre los monómeros olefinicamente insaturados A1 que tienen más de un grupo ácido carboxílico, se prefieren ácido maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico.

Como ésteres olefinicamente insaturados A2 que no tienen grupos ácido o hidroxilo-funcionales, se prefieren ésteres olefinicamente insaturados A21 de monómeros olefinicamente insaturados ácido-funcionales A211 que se seleccionan del mismo grupo que en A1, y pueden ser iguales o pueden ser diferentes entre sí, en un copolímero acrílico A y alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos A212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, o ésteres olefinicamente insaturados A22 de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos A221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes olefinicamente insaturados A222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo. Entre los alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos A212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, se da preferencia al metanol, etanol, n- e iso-propanol, n-, iso-, sec- y terc-butanol, n-pentanol y sus isómeros comercialmente disponibles, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, alcohol decílico, alcohol tridecílico y alcohol estearílico. Entre los ácidos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos A221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, se da preferencia al ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido n-pentanoico, ácido neopentanoico (ácido 2,2-dimetilpropiónico), ácido n-hexanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido n-decanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico y mezclas de ácidos alcanicos alfa-mono o dialquilados conocidos con el nombre comercial de ® Ácidos versáticos. Entre los alcoholes olefinicamente insaturados A222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, se da preferencia al alcohol alílico, y a los alcoholes de metalilo y ethalilo. También es posible usar diésteres de ácidos dicarboxílicos y monoalcoholes, o diésteres de compuestos dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos, en donde o bien el componente ácido o el alcohol tiene una insaturación olefínica.

Entre los monómeros olefinicamente insaturados A3, para los compuestos aromáticos de vinilo A31, se da preferencia al estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y la mezcla de isómeros conocida como viniltolueno. También es posible usar pequeñas cantidades, tales como una fracción en masa de hasta el 5% en la mezcla de monómeros para producir el copolímero acrílico A, de monómeros diinsaturados tales como el divinilbenceno, cuya presencia conduce a la ramificación de cadena. Para las cetonas olefinicamente insaturadas A32, se da preferencia a la metil vinil cetona, etil vinil cetona y alilacetona. Para los éteres olefinicamente insaturados A33, se da preferencia a los alquil vinil y alquil alil éteres que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, tales como el metil vinil éter, etil vinil éter, alil etil éter y alil fenil éter. Para los nitrilos de ácido olefinicamente insaturados A34, se da preferencia al acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Para los isocianatos difuncionales A61, se da preferencia a los diisocianatos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, tales como el diisocianato de toluileno ("TDI"), bis (4-isocianatofenil)-metano ("MDI"), diisocianatos aromáticos-alifáticos tales como tetrametil xililendiisocianato ("TMXDI"), y diisocianatos alifáticos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono tales como 1-6-hexametilen diisocianato ("HDI"), isoforona diisocianato ("IPDI"), y MDI hidratado, y bis- (4 - isocianatociclohexil) metano ("HMDI").

Para el compuesto dihidroxilado oligomérico o polimérico A621 seleccionado del grupo que consiste en poliéter dioles, poliéster dioles, poliolefina dioles, poliamida dioles, policarbonato dioles y polilactona dioles, se da preferencia a polioxialquilen dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en los grupos alquilen, tales como polioxitetilendiol, polioxi-propilendiol y polioxi-1,4-butilendiol y también éteres mixtos tales como polioxi (etilen-co-propilen) diol, además de poliéster dioles derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen desde 4 a 40 átomos de carbono tales como ácido succínico, ácido adípico, y los llamados ácidos grasos diméricos, y de compuestos dihidroxilados alifáticos o dioles que tienen de 2 a 40 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2-y 1,3- propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, y neopentilglicol, y también ácidos grasos diméricos hidratados que tienen dos grupos hidroxilo.

Se da preferencia adicional a los dioles de poliolefina, particularmente aquellos derivados de oligómeros o polímeros de butadieno, que también pueden ser hidrogenados, es decir libres de insaturación olefínica remanente, y tienen grupos hidroxilo terminales, y a los dioles de poliamida que están basados preferiblemente en ácidos dicarboxílicos alifáticos y en diaminas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas que pueden producirse haciendo reaccionar dichas diaminas, dichos ácidos dicarboxílicos, y ácidos hidroxycarboxílicos alifáticos, a dioles de policarbonato derivados de compuestos dihidroxilados alifáticos que tienen de 2 a 50 átomos de carbono producidos con ayuda de estos compuestos dihidroxilados, en los que se puede usar un solo diol o, preferiblemente, mezclas de dos o más de tales dioles, y un derivado del ácido carbónico, tal como fosgeno, o carbonatos de dialquilo o diarilo, o bis-clorocarbonato de dioxolanona o hexano diol. También se da preferencia adicional a los dioles de polilactona que se producen haciendo reaccionar un alquilenglicol o una alquilendiamina con de 2 a 10 átomos de carbono en cada caso con un exceso de lactona, preferiblemente caprolactona.

Para los dioles de hidrocarburos alifáticos A622 que tienen una masa molar de no más de 400 g/mol, se da preferencia a compuestos dihidroxilados alifáticos lineales, ramificados y cíclicos tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,2 y 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, y ácidos grasos diméricos hidrogenados que tienen de 20 a 50 átomos de carbono.

- 5 Para los ácidos amino o hidroxicarboxílicos A63, se da preferencia al ácido dimetilol acético, ácido dimetilol propiónico, ácido dimetilol butírico, ácido tartárico, ácido málico, y ácido diaminopropiónico. También es posible usar ácidos aminosulfónicos, como el ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido 2,5-diaminovalérico (ornitina) y ácido 2,4-diaminotolueno sulfónico-(5).

- 10 Para los extensores de cadena A64 que tienen al menos dos grupos que son reactivos frente a isocianatos, se da preferencia al agua, diaminas tales como etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexametileno di-amina, y también a aminas portadoras de sustituyentes tales como grupos hidroxilo.

- 15 Para los interruptores de cadena A65 que tienen un grupo que es reactivo con isocianatos seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios, y grupos mercaptano, y opcionalmente, también uno o más grupos hidroxilo, se da preferencia a compuestos monofuncionales reactivos frente a isocianatos, tales como monoaminas, particularmente aminas mono-secundarias, o monoalcoholes, entre los cuales están la metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, n-octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n- y di-iso- propilamina, di-n-butilamina, N-metil-aminopropilamina, dietil- y dimetil-aminopropilamina, morfolina, piperidina, que pueden tener sustituyentes tales como sustituyentes alquilo inferiores (C1- a C4-), amidoaminas producidas a partir de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, así como a las monocetimas derivadas de aminas diprimarias, y aminas primarias/terciarias, tales como N, N-dimetilaminopropilamina.

- 20 Los interruptores de cadena A65 también pueden seleccionarse de compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con diferente reactividad. Estos pueden ser compuestos que tienen grupos amino de diferente reactividad, tales como aminas que tienen grupos amino primarios y secundarios, ácidos hidroxicarboxílicos, o hidroxiaminas, prefiriéndose especialmente esta última. Entre estos compuestos, se hace mención del 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano; ácido hidroxiacético, ácido láctico, ácido málico, alcanolaminas tales como N-aminoetil-etanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y especialmente preferida la dietanolamina.

- 25 Para los diácidos A82, se da preferencia a los ácidos alifáticos y también ácidos aromáticos lineales, ramificados o cíclicos, tales como ácido succínico, ácido dimetilmalónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácidos dicarboxílicos de ciclohexano isoméricos, ácido tetrahidrotálico, ácidos isoftálico y tereftálico, ácido dicarboxílico de benzofenona, y

- 30 Para los compuestos dihidroxilados A92, se da preferencia a los mencionados arriba para A622.

Para los ácidos trifuncionales o de funcionalidad superior A83, se da preferencia al ácido trimelítico, ácido tricarbálico y ácido tetracarboxílico de benzofenona. Estos pueden usarse también en la forma de sus anhídridos.

- 35 Para los compuestos hidroxilados trifuncionales o de funcionalidad superior A93, se prefieren, respectivamente, glicerol, eritritol, treitol, pentaeritritol, trimetilol etano y -propano, ditrimetilol etano y -propano, y dipentaeritritol.

Para los ácidos monofuncionales A81, se da preferencia a ácidos grasos tales como ácido esteárico y palmítico, y también ácido benzoico, y para los compuestos monohidroxilados A91, se da preferencia a los diol monoéteres tales como el butanodiol monometil o monoetil éter, o alcoholes grasos tales como el alcohol estearílico y palmítico.

- 40 Para los hidroxiaácidos A7 que tienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido, se da preferencia al ácido láctico, ácido gamma-hidroxibutírico, ácido delta-hidroxil-valérico y ácido épsilon-hidroxicaproico, e hidroxiaácidos aromáticos tales como el ácido parahidroxibenzoico, y los ácidos 2,3- y 2,6-hidroxinaftoico. Los hidroxiaácidos que tienen más de un grupo funcional tanto de grupos hidroxilo como de grupos ácidos se seleccionan preferiblemente de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido 3,5-dihidroxil-2-naftoico, y ácidos géntisico y resorcíclico.

- 45 Se han obtenido los resultados óptimos cuando la relación entre la suma de las masas de los monómeros que se usan para producir el polímero A y la suma de las masas de los monómeros que se usan para producir el polímero B estaba entre 3:7 y 8:2, y el índice de acidez de la mezcla de polímeros A y B estaba dentro de los límites de 10 mg/g a 100 mg/g, y el contenido específico del grupo epóxido de la mezcla de polímeros A y B estaba entre 0,1 mol/kg y 2 mol/kg, con la relación entre el número de grupos ácidos y el número de grupos epóxido de la mezcla de polímeros A y B es de 2:1 a 1,1:1.

- 50 Preferiblemente, los monómeros se eligen de forma que la temperatura de transición vítrea de la mezcla de polímeros se encuentre entre 220 K y 370 K, particularmente preferiblemente entre 230 K y 360 K, y especialmente preferido entre 240 K y 350 K. La selección de la temperatura de transición vítrea se realiza preferiblemente sin cambiar el índice de acidez y la cantidad específica de grupos epóxido en los polímeros A y B, por variación de las cantidades de ésteres de metacrilatos de cadena más corta y acrilatos de cadena más larga, tal como la variación de las cantidades de butilacrilato y metil metacrilato

**Ejemplos**

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, el índice de acidez se define, según DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación entre la masa  $m_{\text{KOH}}$  de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra en cuestión, y la masa  $m_B$  de la muestra (o masa de sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g". El contenido específico del grupo epóxido "SEC" se define como la relación entre la cantidad de sustancia de los grupos epóxido  $n(\text{EP})$  y la masa  $m_B$  de la sustancia (y es por tanto el recíproco del llamado "valor de epóxido" o "peso equivalente de epóxido"); la unidad SI es "mol/kg".

La concentración, o fuerza, medida en "%", es siempre la fracción másica  $w_B$  de un soluto B en la solución (o componente disperso en una dispersión), calculado como  $w_B = m_B/m$ , donde  $m_B$  es la masa del soluto, y  $m$  es la masa de la solución. Todos los demás valores con la unidad "%" son también fracciones másicas  $w_B = m_B/m$  calculadas como la relación entre la masa  $m_B$  de la sustancia B bajo consideración, y la masa  $m$  de la mezcla.

**Ejemplos 1 a 4 Preparación de copolímeros que tienen grupos funcionales ácido y epóxido**

Se cargó un reactor con 5,13 kg de agua totalmente desionizada a temperatura ambiente. Se preparó una solución de tensioactivo de 111 g de la sal de sodio del ácido dodecilmecano sulfónico y 141 g de un alcohol graso etoxilado (@Disponil A 3065, solución al 65% de fuerza en agua, Henkel KGaA) en 2,8 kg de agua totalmente desionizada. El 30% de esta solución de tensioactivo se añadió entonces al reactor, y los contenidos del reactor se calentaron a 80°C. Se preparó una solución de 24 g de peroxodisulfato de amonio en 214 g de agua completamente desionizada y se añadió al reactor. Durante un período de noventa minutos, se añadió al reactor bajo agitación una mezcla del 40% de la solución de tensioactivo y la mezcla de monómeros de la primera etapa según la tabla 1, y se tuvo cuidado de mantener la temperatura en el rango de 80°C.

El reactor se mantuvo a esa temperatura bajo agitación durante una hora hasta que se completó la polimerización de la primera etapa. El reactor se enfrió entonces a 50 °C, y se añadió una porción de 8 g de hidroperóxido de terc-butilo (al 70% de fuerza en agua) al reactor. Se preparó una mezcla que comprende los monómeros de la segunda etapa, y el 30% restante de la solución tensioactiva, y 12 g de una mezcla de 55% de la sal de sodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, 33 % de sulfito disódico, y 12 % de la sal de sodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético (@Brugololit FF6, Brüggemann) y luego se añadió durante un período de noventa minutos a 50°C bajo agitación. El reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante una hora más, después de lo cual se añadieron 3 g de una solución al 70% de fuerza en agua de hidroperóxido de terc-butilo, seguido de otros 4 g de @Brüggolit FF6 y 50 g de agua totalmente desionizada. Después de una hora adicional de post-reacción, la reacción se completó, y los contenidos del reactor se enfriaron a temperatura ambiente, y se obtuvo una dispersión blanquecina de 21 kg de resina (47% de fuerza en agua).

La Tabla 1 recoge la composición de monómero, en la Tabla 2 se recogen los datos determinados sobre las películas de revestimiento producidas con estas resinas.

Tabla 1 Composición de Monómero

|         |   | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 |
|---------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         | Monómero o Componente                         | masa en g |           |           |           |
| Etapa 1 | Acrilato de butilo                            | 2000      | 3000      | 800       | 1500      |
|         | metacrilato de metilo                         |           | 500       | 3000      |           |
|         | estireno                                      | 1000      |           | 3500      | 1000      |
|         | @Veova 10 *                                   |           | 500       |           |           |
|         | metacrilato de hidroxietilo                   | 2000      | 500       |           | 500       |
|         | ácido acrílico                                |           | 1000      |           |           |
|         | ácido metacrílico                             | 500       |           | 200       | 1000      |
| Etapa 2 | hidroperóxido de terc-butilo, solución al 70% | 8         | 8         | 8         | 8         |
|         | metacrilato de glicidilo                      | 1500      | 1000      | 300       | 2600      |
|         | acrilato de butilo                            | 2000      | 3500      | 700       | 2500      |
|         | metacrilato de metilo                         |           |           |           | 400       |



|               |                                   |      |     |      |     |
|---------------|-----------------------------------|------|-----|------|-----|
|               | estireno                          | 1000 |     | 1500 |     |
|               | @Veova 10 *                       |      |     |      | 50  |
|               | @Brüggolit FF6 ‡                  | 12   | 12  | 12   | 12  |
|               | agua desionizada                  | 100  | 100 | 100  | 100 |
| Post-Reacción | hidroperóxido de terc-butilo, 70% | 3    | 3   | 3    | 3   |

\*: @Veova 10 es una marca comercial registrada de Hexion para ésteres de vinilo de Ácidos Versáticos® (idem; mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos C<sub>10</sub> alfa-ramificados)

‡: @Brüggolit FF6 es una marca comercial registrada para una mezcla de la sal de sodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, de sulfito disódico y de la sal de sodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonato-acético

Los siguientes datos característicos se han medido sobre las dispersiones de copolímeros de núcleo-corteza preparadas en los ejemplos 1 a 4:

Tabla 2

|  | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Temperatura de transición del vidrio en K        | 283       | 249       | 342       | 282       |
| Índice de acidez en mg/g                         | 32,6      | 77,8      | 13,0      | 65,1      |
| Índice de hidroxilo en mg/g                      | 86,2      | 21,5      |           | 21,5      |
| Contenido específico del grupo epóxido en mol/kg | 1,06      | 0,70      | 0,21      | 1,83      |

5

### Ejemplo 5

La dispersión de copolímero del Ejemplo 1 se aplicó a una lámina de aluminio con un espesor de película húmeda de 45 µm. El revestimiento se pre-secó a temperatura ambiente durante 2 minutos y luego se curó durante 10 minutos a 120°C. Se obtuvieron los siguientes datos:

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| espesor de película seca | 19 µm    |
| dureza Knoop de película | 34,3 MPa |
| resistencia MEK          | 200      |
| Erichsen de Embutido     | 8 mm     |

10 Estos datos se determinaron de acuerdo con los ensayos habituales, la dureza Knoop se determinó según ASTM D1474-98 (ISO 6441), la resistencia MEK se contabilizó como el número de dobles frotados antes del fallo de una película de pintura (ASTM D4752), y Erichsen de Embutido se determinó según ASTM E643-84.

15 En un ensayo adicional, una lámina de hierro estañado estandarizada (hojalata), designada como "E1", y un panel de aluminio (99,5% de pureza, "EN AW 1050 A", Franz Krüppel GmbH & Co. KG, Krefeld) fueron cada uno recubiertos con una película húmeda de 50 µm, presecados durante un minuto, y luego curados durante 15 minutos en un horno de secado de aire forzado a 180°C.

20 En el caso de la lámina de hierro estañado, se encontró un espesor de película seca de 14,4 µm, la dureza Knoop fue de 50,0 MPa (en las antiguas unidades: 5,1 kp/mm<sup>2</sup>), la adhesión de la película medida en el ensayo de "corte transversal" (DIN EN ISO 2409) con espaciado de 1 mm se calificó como "0", y la resistencia a los disolventes (frotados dobles de MEK según ASTM D4752) fue de 196 frotados dobles.

En el caso del panel de aluminio, se encontró un espesor de película seca de 10,5 µm, la dureza Knoop fue de 47,1 MPa (en las antiguas unidades: 4,8 kp/mm<sup>2</sup>), la adhesión de la película medida en el ensayo de "corte transversal" (DIN EN ISO 2409) con espaciado de 1 mm se clasificó como "0", y la resistencia a los disolventes (frotados dobles de MEK según ASTM D4752) fue de 190 dobles frotados.

25 En un ensayo adicional, se ha evaluado el brillo según DIN EN ISO 2813 aplicando la dispersión de copolímero del Ejemplo 1 como capa transparente sobre un panel de ensayo de aluminio lacado en continuo, color "gris oscuro", y

## ES 2 670 572 T3

midiendo el brillo en un ángulo de observación de 20 °. Se encontraron los siguientes valores:

Tabla 3

|                              | Tiempo de Horno: 10 min |     |     |     |     |
|------------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Temperatura de curado en °C  | 100                     | 120 | 140 | 160 | 180 |
| Espesor de la película en µm | 22                      | 21  | 20  | 20  | 18  |
| Brillo de 20°                | 82                      | 82  | 77  | 81  | 79  |

|                              | Tiempo de Horno: 5 min |     |     |     |
|------------------------------|------------------------|-----|-----|-----|
| Temperatura de curado en °C  | 180                    | 200 | 220 | 240 |
| Espesor de la película en µm | 27                     | 22  | 20  | 18  |
| Brillo de 20°                | 81                     | 80  | 79  | 78  |

El alto brillo se conservó después de permanecer a la intemperie durante cuatro semanas a 30°C, y 50% de humedad relativa.

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema aglutinante acuoso que comprende un polímero A ácido-funcional y un polímero B epóxido-funcional, en donde el polímero A comprende porciones que tienen al menos un grupo ácido, y el polímero B comprende porciones que tienen al menos un grupo epoxi, y en donde las cantidades de los polímeros A y B se eligen para proporcionar una relación entre la cantidad de sustancia  $n(\text{Ac})$  de grupos ácidos en A y la cantidad de sustancia  $n(\text{EP})$  de grupos epóxido en B de 5 mol:1 mol a 0,5 mol:1 mol, siendo el polímero A uno o más de los copolímeros acrílicos denominados AA, poliésteres denominados AE, y poliuretanos denominados AU, en donde dichos copolímeros acrílicos AA comprenden porciones derivadas de monómeros olefinicamente insaturados hidroxifuncionales denominados A4 .
2. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en donde las cantidades de los polímeros A y B se eligen de forma que el índice de acidez del sistema aglutinante, basado en la suma de las masas de los polímeros A y B, sea de 10 mg/g a 100 mg/g.
3. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en el que las cantidades de polímeros A y B se eligen de forma que el contenido específico de grupos epóxido, calculado como la cantidad de sustancia  $n(\text{EP})$  de grupos epóxido en el sistema aglutinante dividido por la suma  $m(\text{A}) + m(\text{B})$  de las masas de los polímeros A y B, sea de 0,1 mol/kg a 2 mol/kg.
4. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en donde el polímero B es un copolímero acrílico, y en donde el polímero B comprende porciones derivadas de monómeros olefinicamente insaturados epoxi-funcionales B1, porciones derivadas de ésteres olefinicamente insaturados B21 de monómeros olefinicamente insaturados ácido funcionales B211 y alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos B212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, y opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados B3 seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinil aromáticos B31, cetonas olefinicamente insaturadas B32, ésteres olefinicamente insaturados B22 de ácidos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos B221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes olefinicamente insaturados B222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, éteres olefinicamente insaturados B33, y nitrilos de ácido olefinicamente insaturados B34.
5. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en donde el polímero A es un copolímero acrílico AA, y en donde el copolímero acrílico AA comprende porciones derivadas de monómeros olefinicamente insaturados ácido-funcionales A1, porciones derivadas de ésteres olefinicamente insaturados A21 de monómeros olefinicamente insaturados ácido-funcionales A211 y alcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos A212 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo, y opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados A3 seleccionados del grupo que consiste en compuestos vinil aromáticos A31, cetonas olefinicamente insaturadas A32, ésteres olefinicamente insaturados A22 de ácidos alifáticos saturados lineales, ramificados o cíclicos A221 que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y alcoholes olefinicamente insaturados A222 que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo hidroxilo, éteres olefinicamente insaturados A33, y nitrilos de ácidos olefinicamente insaturados A34.
6. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en donde el polímero A es un poliéster AE que tiene un índice de acidez de 15 mg/g a 250 mg/g.
7. El sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1, en donde el polímero A es un poliuretano AU que tiene un índice de acidez de 15 mg/g a 250 mg/g.
8. Un proceso para producir el sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1 mediante la mezcla de emulsiones acuosas de los polímeros A y B, en donde el polímero A comprende un copolímero acrílico AA, y en donde una emulsión acuosa de copolímero acrílico AA se produce por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros A1, A21, A4, y, opcionalmente, A3, y una emulsión acuosa de polímero B se prepara por polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros B1, B21, y, opcionalmente, B3.
9. El proceso de la reivindicación 8, en donde en una primera etapa, se prepara una emulsión acuosa de copolímero acrílico AA mediante polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros A1, A21 y A4, y el polímero B se prepara en una segunda etapa mediante polimerización en emulsión de una mezcla que comprende los monómeros B1, B21, y B3, en presencia de la emulsión del polímero A formado en la primera etapa.
10. Un método de uso del sistema aglutinante acuoso de la reivindicación 1 que comprende el mezclado de al menos uno de un aditivo antiespumante, un aditivo de flujo, un pigmento, un colorante y un catalizador de esterificación, la aplicación de la mezcla a un sustrato mediante pulverización, inmersión, recubrimiento con cuchilla, aplicación con brocha, recubrimiento con rodillo o recubrimiento por cortina, y el calentamiento del sustrato revestido a una temperatura suficiente para iniciar la reacción entre los grupos epóxido en el polímero B y los grupos ácido en el polímero A para formar un hidroxíster, preferiblemente al menos a 120°C, y más preferiblemente al menos a 160°C.
11. El método de uso de la reivindicación 10, en donde el sustrato es un metal, un metal recubierto con al menos una capa de un revestimiento, un metal recubierto con una capa de su óxido, cerámica, vidrio, o un polímero termoplástico.