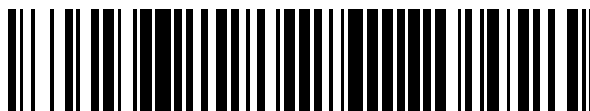


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 277**

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15003435 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3176187**

54 Título: **Polímeros térmicamente curables exentos de formaldehído**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)
Organik Building, Mimar sinan mahallesi,
Cendere Yolu No: 146
34075 KEMERBURGAZ/EYUP (ISTANBUL), TR

72 Inventor/es:

GÖKTAS, MIRAY;
PEREZ LORENZO, GUILLERMO;
KONTART, OYA;
ALTINOK, SIBEL y
BAKIRCI, UTKAN BAHRI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 750 277 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

Polímeros térmicamente curables exentos de formaldehído

La presente invención se refiere a dispersiones poliméricas acuosas exentas de formaldehído que contienen un triplete de monómeros funcionales que, cuando se someten a calentamiento, se pueden reticular, dando como resultado películas poliméricas sin liberar formaldehído u otros materiales peligrosos, dando como resultado de este modo composiciones con resistencia al agua y los disolventes y resistencia de unión mejoradas, adecuada para aplicaciones tal como el revestimiento textil, artículos no tejidos, unión de fibras, revestimientos e impregnación de papel, adhesivos curables, revestimientos y acabados industriales y aplicaciones relacionadas. Este triplete de monómeros funcionales utiliza, al menos, la combinación de un monómero con funcionalidad amino- (o amido-), un epoxi- o hidroxil- y un ácido.

Antecedentes de la invención

Las dispersiones acuosas de polímeros son ampliamente utilizadas de forma industrial como agentes de unión de muchas fibras diferentes y otros materiales, como materiales de revestimiento o, en general, como ligantes. Estos polímeros pueden sufrir una pérdida considerable de adherencia y cohesión después de la exposición a elementos como agua, materiales de limpieza, disolventes y a tensiones funcionales como abrasión, plegado, rasgado, impresión, cizallamiento, fricción, etc., que se pueden reducir mediante la adición de monómeros de reticulación incorporados en forma de unidades polimerizadas o compuestos añadidos externamente, tales como resinas seleccionadas a base de urea-, melamina-, fenol- o glicoxal-. Un monómero de reticulación habitual es la N-metilol-acrilamida ("NMA"). El grupo N-metilol de la NMA (o también N-metilol-metacrilamida) se puede auto-reticular posteriormente y, por lo tanto, mejorar la resistencia y cohesión de la película. Sin embargo, la forma comercial industrial de este producto puede contener hasta un 2% en peso de formaldehído libre, que se introduce en las dispersiones. El formaldehído también se libera durante la reacción de reticulación, dependiendo de las condiciones elegidas. Los posibles mecanismos para esto se describen en la literatura, por ejemplo, por K. Hubner y F. Kollinsky, Angew. Makromol Chem 11, 125-134(1970).

El formaldehído es una sustancia peligrosa con un efecto irritante y sensibilizante, y también se considera que tiene un potencial cancerígeno. En el pasado, se han hecho por lo tanto muchos intentos para desarrollar monómeros reticulables funcionales que tengan una capacidad de reticulación similar como la N-metilol-acrilamida (NMA) o N-metilol-metacrilamida, y utilizar dichos monómeros como componentes funcionales en dispersiones de polímeros.

Los monómeros de N-metilol eterificados, tales como N-metoxi-metil(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida y N-isobutoximetil(met)acrilamida, se han conocido desde hace tiempo. Sin embargo, estos monómeros no tienen la reactividad requerida para muchas aplicaciones; en particular, no en el caso de aplicaciones donde la reticulación tiene que tener lugar a temperaturas y tiempos similares a los utilizados por la industria con los basados en NMA convencionales. Por lo tanto, estos productos no son una alternativa realista para muchas aplicaciones.

En los documentos DE 33 28 456 y EP 0 080 635 el problema del formaldehído se aborda adicionando eliminadores al polímero que contiene NMA, tal como urea o etilenurea que se pueden combinar con formaldehído. La presencia de estos materiales solubles en agua disminuye las propiedades de resistencia deseadas del producto sin evitar por completo la liberación ulterior de formaldehído.

El documento de EE.UU. 5,021,529 describe interpolímeros exentos de formaldehído adecuados para la producción de papeles, textiles y artículos no tejidos impregnados o tratados. Los monómeros de reticulación propuestos son N-etilol(met)acrilamida y -maleimida, N-propilol(met)acrilamida, N-butilol(met)acrilamida y -maleimida y N-bencilol(met)acrilamida. Los intervalos de temperatura y tiempo necesarios para una densidad de reticulación suficiente superan de lejos los métodos de curado actuales.

Los monómeros con funcionalidad aldehído se conocen desde hace un tiempo relativamente largo y se proponen como posibles sustitutos de la NMA. El documento EP 0 003 516 propone, por ejemplo, (met)acriloxialquilpropanales como agentes de reticulación. Estos se obtienen por esterificación de β -hidroxialquilpropanales. Estos monómeros con funcionalidad carbonilo se pueden reticular con polihidrazinas con formación de hidrazida. Sin embargo, el documento de EE.UU. 5,258,477 describe que el grupo aldehído libre de tales monómeros tiende hacia la transferencia de cadena durante la polimerización y de esta manera los polímeros reticulan previamente.

El documento de EE.UU. 4,191,838 describe los ésteres de acrilato y metacrilato de 2,2-dimetil-3-hidroxipropanalaldehído y el documento de EE.UU. 4,250,070 describe polímeros preparados a partir de estos monómeros que contienen aldehído. Los polímeros se curan (es decir, se reticulan) con derivados que contienen hidrazina que se sabe que son tóxicos.

Los documentos de EE.UU. 4,281,207 y EE.UU. 4,225,689 describen vinil aril éteres de aldehídos fenólicos aromáticos. Los aril vinil éteres se derivan de vinil bencil cloruro y un aldehído fenólico que no está enmascarado ni bloqueado. Se sabe que esto causa problemas durante la polimerización y la copolimerización.

El documento de EE.UU. 4,476,182 describe dispersiones de acrilato exentos de formaldehído que tienen grupos hidroxilo y carboxilo útiles como ligantes en materiales no tejidos. Aunque estos sistemas pueden alcanzar buenos valores mecánicos, la facilidad de limpieza y resistencia hacia los disolventes orgánicos es insuficiente, ya que requieren agentes de reticulación externos, tal como, por ejemplo, glioxal, para lograr una buena estabilidad durante la limpieza.

El documento de EE.UU. 5,258,477, intenta vencer estas desventajas técnicas enmascarando los monómeros de aldehído como acetales. Aquí, se proponen numerosas estructuras basadas en ácido crotónico, maleico, fumárico o itacónico esterificados con 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal. Estos ésteres se hacen reaccionar con alcoholes mono o difuncionales para dar acetales abiertos o cíclicos. Se proponen polímeros en emulsión con estos monómeros de acetal, por ejemplo, para mejorar la resistencia a la humedad del papel. Los monómeros de acetales basados en (met)acrilato o (met)acrilamida se utilizan junto con monómeros catiónicos seleccionados en el documento WO-A-98/54,237. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los acetales N-(2,2-dimetoxietil)-N-metilacrilamida y 3,3-dimetoxi-1-metiletilacrilato.

El documento de EE.UU. 2012/0156467 describe un sistema ligante exento de formaldehído para sustratos particulados y/o fibrosos que comprende una composición de polímero curable obtenida polimerizando desde 0,1 a 5% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilamida y metacrilamida (monómero A1); desde 0,1 a 15% en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico C₃- a C₆- etilénicamente insaturado (monómero A2); desde 0,1 a 10% en peso de al menos un compuesto etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo oxiranilo o un grupo oxetanilo (monómero A3); y desde 70 a 99,7% en peso de al menos otro compuesto etilénicamente insaturado que es copolimerizable con los monómeros A1 a A3 (monómero A4).

Los polímeros en emulsión basados en ésteres de vinilo son generalmente neutros o se vuelven ligeramente ácidos en muchas aplicaciones textiles y de papel. En este entorno, los acetales experimentan una hidrólisis irreversible lenta con la liberación de los aldehídos reactivos, de manera que esos grupos ya no están disponibles para la aplicación final, lo que conduce a recetas inestables y la presencia aumentada de materiales peligrosos y VOC.

Por lo tanto, todavía existe una necesidad en el mercado de nuevas combinaciones de co-monómeros funcionales que son adecuadas para la preparación de polímeros reticulables que se reticulan eficazmente, en particular de emulsión, sin liberación de formaldehído, y sin tener las desventajas de los sistemas de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la producción de polímeros curables que se pueden reticular eficazmente a temperaturas industriales convencionales (desde 120 a 180°C) en tiempos muy cortos (desde unos minutos a menos de un minuto) dando como resultado películas y materiales unidos que presentan resistencia al agua y al disolvente y resistencia de unión comparables a las que emplean convencionalmente N-metilol-acrilamida ("NMA") sin contener o liberar formaldehído.

Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona una composición de polímero curable que comprende los siguientes constituyentes monómeros:

(a) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad nitrógeno donde el átomo de N en la cadena lateral del monómero está unido a hidrógeno o cualquier otro grupo de sustitución, excluyendo los grupos hidroxialquilo y cualquier producto de reacción o condensado de aldehídos con monómeros con funcionalidad amino o amido, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad nitrógeno de la metacrilamida, acrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilato o 3-dimetilaminopropilmetacrilato,

(b) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad oxígeno, donde el átomo de O en la cadena lateral del monómero está unido con enlace sencillo o a uno o a dos átomos de carbono de esa cadena lateral, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad oxígeno de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter o 4-acrilamidofenil glicidil éter,

(c) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad ácido o sus sales, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad ácido del ácido itacónico, y

(d) desde 70% hasta 98,5% de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de cualquiera de los anteriores (a), (b) y (c) pero capaces de copolimerizarse con cualquiera de los monómeros funcionales (a), (b) y (c), para formar la cadena principal polimérica, donde todos los porcentajes están basados en la cantidad total de monómeros que constituyen la composición polimérica final (p/p) y los monómeros suman hasta 100%.

Las composiciones de polímeros de la presente invención contienen una combinación específica de tres monómeros funcionales etilénicamente insaturados ("el triplete") que se copolimerizan con otros monómeros convencionales etilénicamente insaturados que constituyen la cadena principal polimérica. Un monómero funcional se define aquí como un monómero que contiene un grupo químico funcional distinto del resto etilénicamente insaturado. Los

miembros del triplete se pueden incorporar a cualquier cadena principal polimérica dependiendo del uso previsto del producto final. El triplete, según la presente invención, se compone de:

(a) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad nitrógeno donde el átomo de N en la cadena lateral del monómero está unido a hidrógeno o cualquier otro grupo de sustitución, excluyendo los grupos hidroxialquilo y cualquier producto de reacción o condensado de aldehídos con monómeros con funcionalidad amino o amido, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad nitrógeno de la metacrilamida, acrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilato o 3-dimetilaminopropilmetacrilato,

(b) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad oxígeno, donde el átomo de O en la cadena lateral del monómero está unido con enlace sencillo o a uno o a dos átomos de carbono de esa cadena lateral, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad oxígeno de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, glicidil(met)acrilato, alil glicidil éter o 4-acrilamidofenil glicidil éter,

(c) desde 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad ácido o sus sales, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad ácido del ácido itacónico.

Las composiciones de polímeros de la presente invención contienen además desde 70% hasta 98,5% de otros monómeros etilénicamente insaturados (monómero d), diferentes de cualquiera de los anteriores (a), (b) y (c), para formar la cadena principal polimérica.

Todos los porcentajes están basados en la cantidad total de monómeros que constituyen la composición polimérica final (p/p).

Como se emplea en la presente memoria, el acrilato y el metacrilato se denominan "(met)acrilato", el ácido acrílico y el ácido metacrílico se denominan "ácido (met)acrílico".

Las composiciones de la presente solicitud se obtienen utilizando técnicas de polimerización convencionales. Los componentes del triplete se pueden incorporar juntos en la emulsión de monómero, por separado en diferentes momentos de la mezcla de monómeros, o en diferentes mezclas de monómeros añadidas al mismo medio de reacción, o mediante la mezcla de diferentes polímeros que los contienen y terminan juntos en el mismo producto final.

Para los monómeros (d) no existe una restricción particular, en su lugar se pueden utilizar todos los monómeros etilénicamente insaturados utilizados habitualmente para formar cadenas poliméricas. Un grupo de monómeros (d) adecuados comprende ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, pivalato de vinilo, vinil-2-etilhexanoato, decanoato de vinilo, acetato de isopropenilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados saturados que tienen de 5 a 15 átomos de carbono en el resto ácido, en particular ésteres de vinilo de ácidos Versatic®, ésteres de vinilo de ácidos grasos saturados o insaturados de cadena relativamente larga, tales como, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y ésteres de vinilo de ácido benzoico y derivados sustituidos de ácido benzoico, tal como el benzoato de vinil-p-terc-butilo. Entre estos, sin embargo, el acetato de vinilo es particularmente preferido como monómero (d).

Un grupo adicional de monómeros (d) que pueden ser utilizados, comprende hidrocarburos alifáticos, mono-olefínicamente o di-olefínicamente insaturados, opcionalmente sustituidos con halógeno, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, dienos C₄-C₈ conjugados, tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo o fluoruro de vinilideno.

Un grupo adicional de monómeros (d) para las dispersiones acuosas preferidas comprende ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃-C₈ α , β -etilénicamente insaturado preferiblemente con alcoholes C₁-C₁₈ y, en particular alcoholes C₁-C₈ o cicloalcoholes C₅-C₈. Los ésteres de los ácidos dicarboxílicos pueden ser monoésteres o preferiblemente diésteres. Los alcoholes C₁-C₈ adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-hexanol y 2-etilhexanol. Los cicloalcoholes adecuados son, por ejemplo, ciclopentanol o ciclohexanol. Ejemplos son los ésteres del ácido acrílico, del ácido metacrílico, del ácido crotónico, del ácido maleico, del ácido itacónico, del ácido citracónico o del ácido fumárico, tales como, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 1-hexilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, maleato o fumarato de dimetilo, maleato o fumarato de dietilo, maleato o fumarato de dipropilo, maleato o fumarato de dibutilo, maleato o fumarato de diisobutilo, maleato o fumarato de dipentilo, maleato o fumarato de dihexilo, maleato o fumarato de ciclohexilo, maleato o fumarato de diheptilo, maleato o fumarato de dioctilo, maleato o fumarato de di(2-etilhexilo), maleato o fumarato de dinonilo, maleato o fumarato de didecilo, maleato o fumarato de diundecilo, maleato o fumarato de dilaurilo, maleato o fumarato de dimiristilo, maleato o fumarato de dipalmitoilo y maleato o fumarato de difenilo. Se prefieren los ésteres acrílicos y metacrílicos.

Un grupo adicional de monómeros (d) utilizados preferiblemente comprende los alquenilaromáticos, más específicamente los monoalquenilaromáticos. Ejemplos de estos son estireno, viniltolueno, vinilxileno, α -metilestireno u o-cloroestireno. Se prefiere el estireno.

Dentro de los otros monómeros etilénicamente insaturados (monómero d), los monómeros mencionados anteriormente son, por regla general, los monómeros principales. Los monómeros se deben elegir preferiblemente de modo que el copolímero tenga la dureza apropiada para la aplicación prevista. Según Fox, (TG Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956]), la temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros se da con una buena aproximación mediante la ecuación de Fox. Utilizando esta herramienta o modelos matemáticos similares, los monómeros (d) se combinan para obtener la T_g adecuada para el uso previsto como, por ejemplo, material de unión de fibras, ligante de impresión textil, adhesivos curables, saturantes y/o recubrimientos de papel.

En una realización de la presente invención, además de dichos monómeros (d) que son, por regla general, los monómeros principales a polimerizar mediante la polimerización acuosa de radicales libres, los monómeros auxiliares (d') que pueden modificar las propiedades de una manera dirigida se pueden utilizar de manera simultánea en la polimerización. Dichos monómeros auxiliares (d') se incorporan generalmente como monómeros modificadores en cantidades, basadas en la cantidad total del monómero (d), de menos que 50% en peso, por regla general de menos que 20, preferiblemente de menos que 10, % en peso, en donde los monómeros (d) y los monómeros (d'), si presentan cantidades del 70% hasta 98,5% en relación con la cantidad total de monómeros que constituyen la composición polimérica final. Estos monómeros (d') pueden contribuir además a estabilizar las dispersiones acuosas, para mejorar la cohesión de la película u otras propiedades mediante reticulación durante la polimerización o durante la formación de la película y/o reaccionar mediante una funcionalidad adecuada con otros componentes de formulación con o sin reticulación.

Ejemplos de estos monómeros auxiliares (d') son monómeros que tienen dos o más radicales vinilo, monómeros que tienen dos o más radicales vinilideno y monómeros que tienen dos o más radicales alqueno. Son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes dihidricos con ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados, entre los cuáles se prefieren ácido acrílico y metacrílico, los diésteres de ácidos carboxílicos divalentes con alcoholes etilénicamente insaturados, otros hidrocarburos que tienen dos grupos etilénicamente insaturados o las diamidas de aminas difuncionales con ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados.

Ejemplos de tales monómeros que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos de alquilenglicol y dimetacrilatos, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos o metacrilatos de 1,4-butilenglicol y diacrilatos o metacrilatos de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilatos de 1,4-butilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de pentaeritritilo y divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, crotonato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, acrilato de ciclopentadienilo, adipato de divinilo o metileno bisacrilamida.

Sin embargo, también es posible utilizar monómeros que tienen más de dos enlaces dobles, por ejemplo tetraaliloxietano, triacrilato de trimetilolpropano o cianurato de trialilo.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares (d') comprende aquellos que son reticulables o autoreticulables mediante grupos carbonilo. Ejemplos son di-acetona acrilamida, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo y acrilato o metacrilato de acetoacetoxietilo.

Un grupo adicional de monómeros auxiliares (d') comprende monómeros que contienen grupos silano, p. ej. viniltrialcoxisilanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltrióxidosilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxi-alquiltrialcoxisilanos, p. ej. (met)acriloxietil-trimetoxisilano o (met)acriloxipropiltrimetoxi-silano.

Además del triplete y los monómeros (d) (y (d') si está presente) que constituyen el copolímero, las dispersiones acuosas según la invención contienen preferiblemente coloides protectores y/o tensioactivos. Estos son compuestos que normalmente están presentes durante la polimerización y contribuyen a facilitar el proceso y estabilizar el producto final. Estos también se pueden utilizar como aditivos posteriores, después de la polimerización.

Los coloides protectores adecuados son, por ejemplo, polivinil alcoholes, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, celulosa, almidón y derivados de gelatina o polímeros derivados del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, metil vinil éter, estireno, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metales alcalinos, pero también polímeros derivados de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas que transportan grupos amina. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Además de, o en lugar de, los coloides protectores, la dispersión acuosa también se puede estabilizar con emulsionantes. Emulsionantes adecuados son todos los emulsionantes iónicos y no iónicos comerciales. Ejemplos particularmente preferidos son: alcoholes grasos etoxilados y también sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo de cadena larga (radical alquilo C_8 - C_{12}), de monoésteres sulfúricos de alcanos etoxilados y alquilfenoles etoxilados, de ácidos alquilsulfónicos y de ácidos alquilarilsulfónicos. Una lista de emulsionantes

adecuados se encuentra, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/I, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192-208.

5 La proporción de los emulsionantes puede ser de hasta el 10% en peso, basado en el contenido de sólidos de la dispersión acuosa. Los emulsionantes pueden estar presentes ya durante la polimerización y/o se pueden añadir posteriormente.

Además, y particularmente en la polimerización acuosa, se pueden utilizar reguladores de pH. Estos compuestos son normalmente ácidos débiles, bases débiles o sales. Ejemplos son el ácido acético, acetato de sodio, carbonato de sodio y similares. También se pueden utilizar agentes neutralizantes como la soda cáustica o amoníaco. Normalmente, los valores de pH de los productos de la presente invención oscilan desde 2,5 a 10.

10 La preparación de las dispersiones acuosas se puede efectuar mediante los procedimientos habituales de polimerización de radicales libres continua o por lotes. La polimerización acuosa por radicales es una técnica muy conocida que se ha descrito suficientemente en el pasado y de la cual están disponibles numerosas publicaciones (cf., por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley&Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2nd Edition, Vol. I, páginas 33 a 415, Chapman&Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Bonn Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, páginas 135 a 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Holscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer [Dispersions of Synthetic High Polymers] páginas 1 a 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969, etc.). Se efectua normalmente de tal manera que los monómeros etilénicamente insaturados se dispersan en un medio acuoso, frecuentemente con el uso simultáneo de dispersantes, y se polimerizan por medio de al menos un iniciador de polimerización de radicales libres. Aquí se utilizan sistemas iniciadores solubles en agua y/o solubles en aceite, tales como peroxodisulfatos, compuestos azo, peróxido de hidrógeno, hidropéroxidos orgánicos o peróxido de dibenzoilo. Estos se pueden utilizar o solos (proceso de reacción térmica) o en combinación con compuestos reductores, tales como sales de Fe(II), piro-sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sulfito de sodio, ditionito de sodio, formaldehído sulfoxilato de sodio, ácido ascórbico, como un sistema de reacción redox catalizada. Adicionalmente, los inhibidores de la polimerización se pueden utilizar en pequeñas cantidades (más pequeñas que el sistema catalítico en uso) antes del inicio de la reacción de polimerización y/o en la preparación del sistema de monómero para prevenir reacciones secundarias prematuras o no deseadas.

30 Adicionalmente, se pueden utilizar otros aditivos durante o después de la polimerización para mejorar además otras propiedades o ayudar al procesamiento y manipulación. Entre ellos están los compuestos de silano y siloxano, aceites y dispersiones de silicona, antiespumantes, modificadores de la reología y agentes espesantes, agentes de reticulación externos como poliaziridinas o isocianatos, etc.

35 Normalmente, las temperaturas de polimerización para los procesos oscilan aquí desde 50°C a 100°C, más preferiblemente desde 60°C a 90°C.

40 Los productos de la presente invención dan como resultado películas de polímero curables que se pueden reticular eficazmente a temperaturas industriales convencionales (desde 120 a 180°C) en tiempos muy cortos (desde unos minutos a menos de un minuto) dando como resultado películas y materiales unidos que presentan resistencia al agua y al disolvente y resistencia de unión comparable a la que emplea convencionalmente la N-metilolacrilamida, pero sin contener o liberar formaldehído.

La invención se describe en más detalle, pero no se limita a los siguientes ejemplos y tablas. Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos están basados en peso, a menos que se mencione lo contrario, y las partes del monómero son porcentajes basados en la cantidad total de monómero que está presente.

Ejemplos

45 1) Ensayo de la acetona

Este método se utiliza para medir el grado de reticulación en una película de polímero curado. Está basado en el hecho de que los sistemas de (co)polímeros acrílicos, estireno-acrílicos y vinil-acrílicos son hinchables, parcialmente solubles o totalmente solubles en acetona cuando no están reticulados.

50 La dispersión de polímero líquido se vierte en una barra que tiene alrededor de 0,5 cm de espesor y se seca a temperatura ambiente durante dos días. Se corta una muestra cuadrada de 0,5 g de polímero seco, se cura a 150°C en un horno durante cuatro minutos y se enfría a temperatura ambiente. Se añaden 50 g de acetona y la muestra de polímero curado en un frasco de vidrio y se cubren durante 16 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtra utilizando un filtro de malla 325 para eliminar el exceso de acetona de la muestra y se toma el peso medido de la muestra con el filtro. El filtro con la muestra de polímero se seca en un horno a 60°C durante ocho horas y se mide el peso después.

55 M1: peso de la muestra de polímero, 0,5g

M2: peso del filtro

M3: peso de la muestra de polímero y filtro después de la filtración de acetona

M4: peso de la muestra de polímero y filtro después de secar a 60°C

% de reticulación: $[(M4-M2)/M1]*100$

5 Índice de hinchamiento: $(M3-M2)/M1$

Los polímeros en la tabla del ensayo de la acetona, a continuación, se han producido utilizando combinaciones muy diferentes de monómero (d). Las abreviaturas dadas son las siguientes:

BA: acrilato de butilo (en inglés, butyl acrylate)

STY: estireno (en inglés, styrene)

10 VAM: acetato de vinilo (en inglés, vinyl acetate)

EA: acrilato de etilo (en inglés, ethyl acrylate)

MMA: metacrilato de metilo (en inglés, methylmethacrylate)

15 Dentro de la misma combinación, la proporción de monómeros (d) se ha mantenido constante para producir polímeros con Tg muy similares y equilibrio hidrofílico/hidrófobo muy similar. Las principales variables son la presencia de NMA en los ejemplos comparativos y la presencia total o parcial de los componentes del triplete en los otros.

20 Como se puede ver en la tabla del ensayo de la acetona a continuación, una composición patrón (std) hidrofóbica Sty/BA (que contiene 3% de NMA) proporciona un índice de hinchamiento/reticulación de 5/85 y una muy buena resistencia a la acetona. Comparativamente, una composición similar sin NMA (experimento 43 ("na" significa no analizado)) no muestra reticulación y se disuelve completamente en acetona. Los experimentos 38 y 42, con tripletes incompletos, muestran grados mensurables de reticulación, pero claramente de menor rendimiento al del producto patrón con NMA. Sin embargo, los experimentos 11 y 24 con tripletes completos se realizan de manera muy similar al patrón que contiene NMA e, incluso más notablemente, los experimentos 25 y 4 superan en rendimiento al patrón que contiene NMA.

25 Los experimentos 38, 42, 4, 11, 24, 25, 17, 35, 34, 21, 20 y 22 no son según la invención.

Ensayo de la acetona									
Número del experimento	Composición del monómero	N-metilacrilamida (NMA)	Triplete			Índice de hinchamiento	% de reticulación	Muestra de polímero en acetona	
			Acrilamida Metacrilamida*	GlyMa HEMA*	MAA IA*				
std	BA+STY	3		0	2	5	85	mantiene la forma	
43	BA+STY	0	0	0	2,5*	na	0	disuelto	
38	BA+STY	0	0	3	2	20	68	hinchado	
42	BA+STY	0	3	3*	0	8,7	70	mantiene la forma	
4	BA+STY	0	3	3	3	4	91	mantiene la forma	
11	BA+STY	0	3	3*	3	6,5	83	mantiene la forma	
24	BA+STY	0	3	1,5/1,5*	3	6	84	mantiene la forma	
25	BA+STY	0	3*	3	3	5	89	mantiene la forma	
std	VAM+BA	2,3	0	0	0	17	55	hinchado	
17	VAM+BA	0	3	3	2	7,5	83	mantiene la forma	
std	EA	4,3	0	0	0	5	92	mantiene la forma	
35	EA	0	4	0	2	25	53	hinchado	
34	EA	0	3	3	1	8,5	83	mantiene la forma	
21	BA+MMA	0	3	0	0	7	77,5	mantiene la forma	
20	BA+MMA	0	3	2*	2	7	83	mantiene la forma	
22	BA+MMA	0	3	3	2	5	92	mantiene la forma	

2) Propiedades mecánicas (tracción/alargamiento)

La dispersión de polímero líquido se vierte en una barra que tiene alrededor de 5 mm de espesor y se seca a temperatura ambiente durante dos días. Se corta una muestra de 0,1cm x 1cm x 10cm del polímero seco, se cura a 150°C en un horno durante 4 minutos y se enfría a temperatura ambiente.

- 5 Después las muestras se colocan en una máquina de ensayo de tracción precalibrada Zwick Roell Z 050. El ordenador con sistema de adquisición de datos también está conectado con la máquina de ensayo y todos los procedimientos y análisis de ensayo se controlan y calculan utilizando el software Zwick testXpert®. Los ensayos se realizan a una velocidad de 300 mm/min.

Los experimentos 43, 42, 4, 11, 25, 16, 48, 17 y 34 no son según la invención.

Tabla de Mecánicas: Tracción/Alargamiento							
Número de experimento	Composición del monómero	N-metilol-acrilamida (NMA)	Triplete			Tracción mPa	% de elongación
			Acrilamida Metacrilamida*	GlyMA HEMA*	MAA IA*		
std	BA+STY	3	0	0	2	1,5	750
43	BA+STY	0	0	0	2,5*	0,22	2324
42	BA+STY	0	3	3*	0	0,13	>4000 sin rotura
4	BA+STY	0	3	3	3	1,70	900
11	BA+STY	0	3	3*	3	1,15	1600
25	BA+STY	0	3*	3	3	2,5	930
std	VAM+BA	2,3	0	0	0	0,35	>4000 sin rotura
16	VAM+BA	0	3	0	0	0,35	>4000 sin rotura
48	VAM+BA	0	3	2	1	1,55	3200
17	VAM+BA	0	3	3	2	1,5	1000
std	EA	4,30	0	0	0	1,65	830
34	EA	0	3	3	1	1,55	1460
36	EA	0	3	3	1*	1,75	1850

10

El perfil de tracción/alargamiento de una película de polímero está fuertemente influenciado por el grado de reticulación. Se espera que un aumento en la densidad de reticulación dé como resultado una mayor resistencia a la tracción y menores valores de alargamiento. Se desea una alta resistencia a la tracción en muchas aplicaciones donde se necesitan altos valores de cohesión para permitir que el producto final mantenga la integridad y la forma bajo tensión. Por el contrario, no se desea una fuerte reducción en el alargamiento ya que en muchas aplicaciones (textiles, papel, revestimientos, etc.) son muy deseadas la elasticidad y flexibilidad.

15

Como se puede ver en la tabla, las composiciones 43 y 42 presentan valores del módulo de tracción bajo y de alargamiento extremos, como se espera de los copolímeros de estireno-acrílico no reticulados. El patrón BA/STY en la tabla, reticulado mediante el 3% de NMA en el monómero total, muestra un módulo 7 o 10 veces mayor que los experimentos 43 y 42. Los experimentos 4, 11 y 25 muestran no solo valores comparables sino incluso mejores que el patrón BA/STY.

20

Se obtienen resultados incluso más relevantes cuando se consideran los copolímeros VAM, porque, según los resultados mostrados en la tabla, incluso el patrón VAM/BA (std) reticulado de manera convencional con NMA muestra un valor de módulo deficiente de 0,35 junto con un alargamiento excesivo, comparable a aquellos valores

obtenidos en el experimento comparativo 16. Los experimentos 48 y 17 muestran valores de módulo 5 veces mejores y valores de elongación mucho más apropiados.

3) Resistencia al lavado

5 La impresión textil es el proceso de aplicar color a la tela en patrones o diseños definidos. El color se une con la fibra mediante reticulación de polímeros. La alta reticulación entre polímero, fibra y color proporciona resistencia al lavado y a la fricción.

10 El pigmento de la pasta de impresión se prepara como sigue: se añaden 83,6 partes de agua desionizada, 15 partes de dispersión de polímero y 1,4 partes de espesante hinchable con álcali (Orgaclear P 460, Organik Kimya Co. Istanbul-Turkey) a un frasco de metal con un agitador. Se añaden gota a gota 0,7 partes de disolución de amoníaco al frasco y se agita durante 15 minutos. Se añaden a la pasta 0,5 partes de dispersión de pigmento azul ORGAPRIN N. BLUE BN (Organik Kimya Co. Istanbul-Turkey). La viscosidad final de la pasta se ajustó a aprox. 20000 mPa·s.

15 La pasta se aplica sobre la tela mediante el método de serigrafía por el que se utiliza una malla para transferir la pasta de pigmento a una tela de algodón. La pantalla se coloca encima de una tela de algodón, la pasta de pigmento se coloca encima de la pantalla y se utiliza una barra de inundación para empujar la pasta de pigmento a través de los agujeros en la malla. La tela de algodón se seca a 100°C durante 5 minutos y se cura a 160°C durante 3 minutos.

El ensayo de resistencia al lavado se aplica a 60°C durante 2 horas x 5 ciclos utilizando una lavadora doméstica. El cambio de color se verifica después del lavado y se clasifica como sigue:

5: sin cambio de color

4: cambio de color pequeño

20 3: cambio de color medio

2: cambio de color significativo

1: cambio de color excesivo

0: color está (casi) completamente desteñido

Los experimentos 42, 4, 11, 24, 16, 17, 32, 21 y 22 no son según la invención.

Resultados de resistencia al lavado							
Número de ensayo	Composición del monómero	N-metilol-acrilamida (NMA)	Triplete			Resistencia al lavado	
			Acrilamida	Metacrilamida	GlyMA HEMA*		MAA IA*
Std	BA+STY	3	0		0	2	5,0
42	BA+STY	0	3		3*	0	1,0
4	BA+STY	0	3		3	3	5,0
11	BA+STY	0	3		3*	3	4,5
24	BA+STY	0	3		1,5/1,5*	3	4,5
std	VAM+BA	2,3	0		0	0	5,0
16	VAM+BA	0	3		0	0	1,0
17	VAM+BA	0	3		3	2	5,0
32	EA	0	4		0	0	0,0
36	EA	0	3		3	1*	4,0
21	BA+MMA	0	3		0	0	1,0
22	BA+MMA	0	3		3	2	4,5

5 La tabla anterior recopila ejemplos para ilustrar los valores de resistencia al lavado a máquina. Los polímeros reticulados con NMA convencional muestran valores muy buenos tanto en composiciones hidrófobas (STY/BA) como hidrófilas (VAM/BA). Los experimentos donde el triplete está incompleto (42, 16, 32, 21), muestran valores muy pobres, como 0 o 1. Los experimentos 4, 11, 24, 17 y 22 presentan resultados comparables a los de los reticulados con NMA.

4) Se llevaron a cabo ensayos adicionales de absorción de agua en papel:

4.1 Ensayo de Cobb

10 Se vierten 200 gramos de dispersión de polímero líquido y 200 gramos de agua desionizada en un baño pequeño. Una muestra de papel no tratada se sumerge en el baño, se deja reposar durante 30 segundos, luego se saca del baño y se aplica a través de una máquina foulard a 35 kg/cm y velocidad 3. La muestra de papel húmedo se cura 2 minutos a 140°C y se enfría a temperatura ambiente. Se corta una muestra de 12,5 cm x 12,5 cm del papel curado y se pesa. Se coloca la muestra en un equipo de ensayo de Cobb. Se vierten 100 cc de agua desionizada sobre la muestra de papel y se espera durante 45 segundos. Luego se saca la muestra de papel curado y el exceso de agua se seca con papel de filtro utilizando una barra durante un ciclo. Esta última muestra está ponderada.

15 M1: peso de papel seco

M2: peso de papel húmedo

$$\text{Absorción de agua} = \text{Cobb} = (M2 - M1) \times 100 \text{g/cm}^2$$

4.2 Ensayo de agua en bloque de papel

20 La dispersión de polímero líquido se ajusta al 35% de contenido sólido con agua desionizada. Se vierten 400 gramos de esta disolución en un baño pequeño. Una muestra de papel no tratado se sumerge en el baño, se deja reposar durante 45 segundos y se coloca sobre una superficie de silicio. Luego, una segunda muestra de papel se sumerge en el baño durante 45 segundos y se coloca sobre el primer papel. Se repite el mismo procedimiento para 20 papeles. El bloque de papel así preparado se seca a 70°C durante 24 horas, se cura a 150°C durante 30 minutos y se enfría a temperatura ambiente.

25 El bloque de papel se pesa en seco y se coloca en un baño de agua durante 3 días. Luego se saca del baño y se pesa en húmedo. Se calcula la absorción de agua como en la prueba de Cobb.

Ensayo de resistencia al agua/absorción en papel									
Número de experimento R&D	Composición del monómero	% de sólido	Tg (°C)	n-MOA	Triplete			Ensayo de Cobb (gsm)	Absorción de agua en papel de 20 hojas (%)
					Acrila mida	GlyMA HEMA*	MAA		
BL383	BA+STY	50,0	24	2	0	0	3	23	20,3
27	BA+STY	50,0	25	0	3	3	3	16	13,8
28	BA+STY	50,0	25	0	3	3*	3	30	12,8

30 Al cambiar las condiciones del ensayo y utilizar papel como sustrato, se compara un ligante de impregnación para papel comercial (Orgal BL383 de Organik Kimya, Istanbul) que contiene NMA con los experimentos 27 y 28 de composición y Tg similar, donde se ha eliminado el NMA. Los experimentos 27 y 28 no son según la invención.

5) Limpieza en seco/resistencia al disolvente

35 El ensayo se lleva a cabo en la misma tela impresa en azul producida en la prueba de resistencia al lavado (3). Se corta una muestra de 4cm x 10cm de la tela impresa en azul y se une a una pieza similar de tela incolora y no tratada. Esta muestra de sándwich de tela se coloca en un baño que contiene 200 gramos de percloroetileno (tetracloroetileno). El baño se hace girar a 25°C durante 30 minutos. La transferencia de color de la tela impresa azul a la tela incolora no tratada se verifica y evalúa de la siguiente manera:

5: sin transferencia de color

4: transferencia de color pequeña/fantasmal

3: transferencia de color visible

2: transferencia de color significativa

1: mucha transferencia de color

0: el color se transfiere totalmente y se distribuye casi por igual en ambas muestras de tela.

Limpieza en seco/resistencia al disolvente						
Número de experimento R&D	Composición del monómero	N-metiolacrilamida (NMA)	Triplete			Resistencia al disolvente de limpieza en seco
			Acrilamida	GlyMA HEMA*	MAA IA*	
std	VAM+BA	2,30	-	-	-	3,5
16	VAM+BA	-	3	-	-	1,0
17	VAM+BA	-	3	3	2	5,0
std	BA+STY	3,00	-	-	2	5,0
55	BA+STY	-	3	-	-	2,0
43	BA+STY	-	-	-	2,5*	1,0
3	BA+STY	-	3	3	2	5,0
21	BA+MMA	-	4,3	-	-	2,0
22	BA+MMA	-	3	3	2	5,0

5 Los experimentos 16, 17, 55, 43, 3, 21 y 22 no son según la invención.

Los resultados muestran de nuevo que los experimentos no reticulados 16, 43, 55 y 21 fallan en general el ensayo, mientras que el experimento 3 pasa el ensayo perfectamente así como su equivalente patrón (std) que contiene NMA (experimento 3 vs. BA/STY std). El efecto es aún más notable en las composiciones de VAM donde el experimento 17 claramente supera en rendimiento a su equivalente de NMA convencional que contiene VAM/BA std. Los experimentos 21 y 22 ilustran además el efecto del triplete en una composición lineal de MMA/BA.

10 Aunque cualquier combinación de triplete según la presente invención no debería liberar per se, o contribuir a cualquier liberación de formaldehído, unas pocas muestras comparativas de las mencionadas en la presente memoria, se enviaron a un laboratorio independiente certificado, Intertek Co., para llevar a cabo la detección de formaldehído siguiendo el procedimiento BS EN ISO 14184-1/2011. Los resultados se muestran en la siguiente tabla, que confirma las expectativas antes mencionadas. Los experimentos 3, 10 y 17 no son según la invención.

Formaldehído: BS EN ISO 14184-1/2011						
Número de experimento	Composición del monómero	N-metiolacrilamida (NMA)	Triplete			Cantidad de formaldehído detectada en la tela (80 g/m ² recubierta)
			Acrylamide	GlyMA HEMA*	MAA	
Blanco (tela no tratada)						4 ppm
std	BA+STY	3,00	0	0	2	26 ppm
3	BA+STY	0,00	3	3	2	3 ppm
10	BA+STY	0,00	3	3*	2	<2 ppm
std	VAM+BA	2,30	0	0	0	12 ppm
17	VAM+BA	0,00	3	3	2	4 ppm

Los productos obtenibles mediante la presente invención, como se puede deducir de la mejora de las propiedades aquí descritas, se pueden utilizar en múltiples aplicaciones, tales como ligantes textiles, recubrimientos y saturantes de papel, recubrimientos industriales, materiales de unión de fibras como fibras de madera (MDF), fibras de celulosa, fibras sintéticas, adhesivos curables térmicamente y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero curable que comprende los siguientes constituyentes monómeros:

(a) de 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad nitrógeno donde el átomo de N en la cadena lateral del monómero está unido a hidrógeno o cualquier otro grupo de sustitución, excluyendo los grupos hidroxialquilo y cualquier producto de reacción o condensado de aldehídos con monómeros con funcionalidad amino o amido, seleccionándose dicho monómero con función nitrógeno de metacrilamida, acrilamida, N, N-dimetilaminoetilacrilato o 3-dimetilaminopropilmetacrilato,

(b) de 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad oxígeno, donde el átomo de O en la cadena lateral del monómero está unido con enlace sencillo o a uno o a dos átomos de carbono de esa cadena lateral, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad oxígeno de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter o 4-acrilamidofenil glicidil éter,

(c) de 0,5 a 10% de un monómero con funcionalidad ácido o sus sales, seleccionándose dicho monómero con funcionalidad ácido de ácido itacónico, y

(d) de 70% hasta 98,5% de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de cualquiera de los anteriores (a), (b) y (c) pero capaces de copolimerizarse con cualquiera de los monómeros funcionales (a), (b) y (c), para formar la cadena principal polimérica, donde todos los porcentajes están basados en la cantidad total de monómeros que constituyen la composición polimérica final (p/p) y los monómeros suman hasta 100%.

2. La composición de polímero curable según la reivindicación 1, en donde el monómero (a) se selecciona de metacrilamida o acrilamida, más preferiblemente acrilamida.

3. La composición de polímero curable según la reivindicación 1 o 2, en donde el monómero (b) se selecciona de (met)acrilato de hidroxietilo o hidroxipropilo o (met)acrilato de glicidilo.

4. La composición de polímero curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero (d) se selecciona de uno o más fuera de los siguientes grupos:

(i) ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, particularmente formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, pivalato de vinilo, vinil-2-etilhexanoato, decanoato de vinilo y acetato de isopropenilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados saturados que tienen de 5 a 15 átomos de carbono en el resto ácido, en particular ésteres de vinilo de ácidos Versatic®, ésteres de vinilo de ácidos grasos saturados o insaturados de cadena larga (C₁₂-C₁₈), en particular laurato de vinilo y estearato de vinilo, y ésteres de vinilo de ácido benzoico y derivados sustituidos de ácido benzoico, en particular benzoato de vinil-p-terc-butilo,

(ii) hidrocarburos alifáticos, mono-olefínicamente o di-olefínicamente insaturados, opcionalmente sustituidos con halógeno, en particular eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, dienos C₄-C₈ conjugados, que incluyen 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno,

(iii) ésteres de ácidos mono- o dicarboxílicos C₃-C₈, α , β -etilénicamente insaturados preferiblemente con alcoholes C₁-C₁₈, en particular alcoholes C₁-C₈ o cicloalcoholes C₅-C₈, donde los ésteres de los ácidos dicarboxílicos pueden ser monoésteres o, preferiblemente diésteres, en particular (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 1-hexilo, (met)acrilato de tercbutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, maleato o fumarato de dimetilo, maleato o fumarato de dietilo, maleato o fumarato de dipropilo, maleato o fumarato de dibutilo, maleato o fumarato de diisobutilo, maleato o fumarato de dipentilo, maleato o fumarato de dihexilo, maleato o fumarato de dicitohexilo, maleato o fumarato de diheptilo, maleato o fumarato de dioctilo, maleato o fumarato de di-(2-etilhexilo), maleato o fumarato de dinonilo, maleato o fumarato de didecilo, maleato o fumarato de diundecilo, maleato o fumarato de dilaurilo, maleato o fumarato de dimiristilo, maleato o fumarato de dipalmitoilo, maleato o fumarato de diestearilo y maleato o fumarato de difenilo, y

(iv) alquenilaromáticos, en particular monoalquenilaromáticos, preferiblemente estireno, viniltolueno, vinilxileno, α -metilestireno y o-cloroestireno.

5. La composición de polímero curable según la reivindicación 4, en donde el monómero (d) está comprendido de acrilato de butilo/estireno, o acetato de vinilo/acrilato de butilo, o acrilato de butilo/metacrilato de metilo, o únicamente acrilato de etilo.

6. La composición de polímero curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los intervalos de los tres constituyentes monómeros (a), (b) y (c) son de 1,0% a 5,0% basado en la cantidad total de monómeros empleados.

7. Un método para producir la composición de polímero curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la etapa de polimerizar los constituyentes monómeros (a), (b), (c) y (d) mediante un proceso de polimerización en emulsión de radicales libres.

8. El método según la reivindicación 7, en donde los constituyentes monómeros (a), (b) y (c) se copolimerizan en un proceso único o un proceso de etapas múltiples.
9. El método según la reivindicación 7, en donde los constituyentes monómeros (a), (b) y (c) se copolimerizan con el(los) monómero(s) (d) en operaciones de polimerización separadas, uniéndose mediante mezcla o combinación antes o durante la aplicación del producto resultante de la composición de polímero curable.
- 5
10. Un producto obtenible por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9.
11. El producto según la reivindicación 10, que es una película curable.
12. Producto o película curada obtenida mediante la reticulación del producto o película según la reivindicación 10 u 11 a temperaturas en el intervalo de 120-180°C.