

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 889**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/40** (2008.01)

**C08G 18/62** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08G 18/24** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2014 PCT/US2014/064000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15069687**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014 E 14802748 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3066165**

54 Título: **Composiciones catalizadoras y métodos para prepararlas**

30 Prioridad:

**08.11.2013 US 201314075204**

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

**29.06.2020**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT J.;  
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;  
BARANCYK, STEVEN V. y  
FENN, DAVID R.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 769 889 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**

Composiciones catalizadoras y métodos para prepararlas

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones aditivas, en particular, composiciones catalizadoras y métodos para prepararlas.

**10 Antecedentes de la invención**

La catálisis es un cambio en la velocidad de una reacción química debido a la participación de un material llamado catalizador. Los catalizadores que aceleran la reacción se llaman catalizadores positivos. Los catalizadores que ralentizan la reacción se llaman catalizadores negativos o inhibidores. A diferencia de los reactivos, la propia reacción no consume un catalizador.

Un catalizador funciona proporcionando una vía de reacción alternativa al producto de reacción. La velocidad de la reacción aumenta cuando esta ruta alternativa tiene una energía de activación menor que la ruta de reacción no mediada por el catalizador. Los catalizadores también pueden permitir reacciones que, de otra manera, serían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción o la selectividad o permitir que la reacción proceda a temperaturas más bajas de lo que sería posible de otra manera. Como tales, los catalizadores pueden ser herramientas muy valiosas en procesos industriales.

Puede haber inconvenientes en el uso de catalizadores. Por ejemplo, los compuestos de estaño se utilizan ampliamente en productos industriales, tales como recubrimientos, como catalizadores para reacciones de isocianato/hidroxilo. Desafortunadamente, a menudo, los niveles de catalizador requeridos para proporcionar velocidades de curado aceptablemente rápidas y las propiedades del producto final suelen dar como resultado una breve ventana de tiempo de aplicación después de mezclar los componentes. Se excluyen mejoras adicionales en la velocidad de reacción mediante la adición de catalizador adicional porque la vida útil de las composiciones resultantes será aún más corta. Sería deseable catalizar las reacciones químicas utilizando procedimientos y catalizadores que superen estos inconvenientes de la técnica anterior al alargar la vida útil de la composición o al acelerar la velocidad de reacción después de la aplicación sin afectar de forma adversa a la vida útil.

El documento WO 2012/151357 A2 desvela un componente catalizador que comprende un compuesto organometálico y al menos un compuesto aglutinante oligomérico o polimérico.

**Sumario de la invención**

De acuerdo con la presente invención, como se define en las reivindicaciones, se proporciona una composición catalizadora como se define en la reivindicación 1. La composición comprende al menos 30 por ciento en peso de un compuesto catalizador en función del peso total de sólidos en la composición catalizadora; y un polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados. El polímero (i) tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivadas de monómeros sustancialmente hidrofóbicos o (ii) tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofóbicos y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo del esqueleto derivadas de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización. El compuesto catalizador está contenido dentro o encapsulado por el polímero.

También se proporcionan métodos para preparar la composición catalizadora y composiciones curables que contienen la composición catalizadora. Un método particular comprende:

- i) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos para producir un macromonomero sustancialmente hidrofóbico que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado que es polimerizable con otros monómeros etilénicamente insaturados;
- ii) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofílicos y/o monómeros que contienen grupos que se vuelven sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, con el macromonomero formado en la etapa i) para producir un polímero que tiene una estructura sustancialmente hidrofílica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofóbicas a lo largo de la estructura;
- iii) combinar el polímero con un medio acuoso;
- iv) neutralizar opcionalmente cualquier grupo ácido o base en el polímero;
- v) dispersar el polímero en el medio acuoso;
- vi) añadir un compuesto catalizador al medio acuoso; y
- vii) dispersar el compuesto catalizador en el medio acuoso. Obsérvese que dos o más etapas del proceso, por ejemplo, dos o más de las etapas iii) a vii) o dos o más de las etapas i) a v) pueden realizarse simultáneamente o el orden de las mismas puede alterarse de otra manera sin apartarse del alcance de la invención.

La presente invención también proporciona un método para preparar una composición catalizadora dispersa en un medio acuoso, que comprende:

- 5 i) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofílicos y/o monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, para producir un macromonomero sustancialmente hidrofílico que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado que es polimerizable con otros monómeros etilénicamente insaturados;
- 10 ii) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos con el macromonomero formado en la etapa i) para producir un polímero que tiene una estructura sustancialmente hidrofóbica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofílicas a lo largo de la estructura;
- iii) combinar el polímero con un medio acuoso;
- iv) neutralizar opcionalmente cualquier grupo ácido o base en el polímero;
- v) dispersar el polímero en el medio acuoso;
- 15 vi) añadir un compuesto catalizador al medio acuoso; y
- vii) dispersar el compuesto catalizador en el medio acuoso. De nuevo, dos o más de las etapas iii) a vii) o dos o más de las etapas i) a v) pueden realizarse simultáneamente o el orden de las mismas puede alterarse de otra manera sin apartarse del alcance de la invención.

### 20 Descripción detallada de la invención

La composición catalizadora de la presente invención comprende un compuesto catalizador y un polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados. El compuesto catalizador está contenido dentro o encapsulado por el polímero. El polímero forma una cubierta o encapsulante portador alrededor del catalizador y contiene el catalizador dentro de su interior o núcleo. Los ejemplos de compuestos catalizadores adecuados incluyen compuestos organometálicos tales como compuestos de hafnio, titanio, estaño, cinc, bismuto, aluminio y compuestos de circonio. Los ejemplos de compuestos de estaño incluyen haluros de triálquilo y triarilestaño, acetatos, hidróxidos, y compuestos relacionados, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), diacetato de dibutilestaño (DBTA), sulfuro de dibutilestaño (DBTS), maleato de dibutilestaño (DBTM), 2-etilhexanoato de dibutilestaño (DBTEH), dineodecanoato de dibutilestaño (DBTND), dicloruro de dibutilestaño (DBTCI), óxido de dibutilestaño (DBTO), tricloruro de monobutilestaño (MBTCI), óxido de monobutilestaño (MBTO), dilaurato de dioctilestaño (DOTL), diacetato de dioctilestaño (DOTA), sulfuro de dioctilestaño (DOTS), maleato de dioctilestaño (DOTM), dioctilestaño-2-etilhexanoato (DOTEH), dineodecanoato de dioctilestaño (DOTND), dicloruro de dioctilestaño (DOTCI), óxido de dioctilestaño (DOTO), tricloruro de monoocilestaño (MOTCI), óxido de monoocilestaño (MOTO), fosfinas alquiladas, aminas, tales como 1,8-diazabicyclo-undec-7-eno (DBU) y base de Barton, metildicocoamina y similares. El compuesto catalizador está presente en la composición catalizadora en una cantidad de al menos 30 por ciento en peso, a menudo al menos el 40 por ciento en peso, o al menos el 50 por ciento en peso, o incluso al menos el 60 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en la composición catalizadora, como se demuestra en los Ejemplos siguientes. El uso de composiciones catalizadoras a estos niveles de carga minimiza la cantidad de composición catalizadora que necesita añadirse a una mezcla de reacción tal como una composición formadora de película curable, y de este modo maximiza la latitud de formulación global.

El polímero utilizado en la composición catalizadora de la presente invención se prepara a partir de monómeros etilénicamente insaturados. En ciertas realizaciones, el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofóbicos. En realizaciones alternativas, el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofóbicos y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden convertirse en sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización. Por "sustancialmente hidrofílico" se entiende que los monómeros o unidades repetidas en el polímero resultante tienen propiedades polares y tienden a interactuar con, ser miscible con o ser disueltos por agua u otras sustancias polares. En realizaciones que incluyen monómeros funcionales ácidos, los monómeros sustancialmente hidrofílicos se pueden seleccionar de modo que proporcionen al polímero resultante un índice de acidez de al menos 45 mg de KOH/g de resina, tal como al menos 60 mg de KOH/g de resina, o al menos 125 mg de KOH/g de resina, según el peso total de sólidos de resina del polímero. Los monómeros sustancialmente hidrofílicos adecuados incluyen uno o más de (met)acrilato de metoxipoli(etil)englicol, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados con función hidroxilo, tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como otros monómeros funcionales éster beta-hidroxilo. En realizaciones típicas de la presente invención, el polímero está esencialmente libre de grupos de funcionalidad hidroxilo y los monómeros de funcionalidad hidroxilo no se usan para preparar ninguna porción del polímero.

Por "esencialmente libre" de un material se pretende decir que una composición tiene solo cantidades mínimas o insignificantes de un material dado y que el material no está presente en una cantidad suficiente para afectar a ninguna propiedad de la composición.

Otros monómeros sustancialmente hidrofílicos adecuados incluyen monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad amina, tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y similares. También se pueden usar derivados protonados (catiónicos) de estos monómeros. Tal como se ha indicado anteriormente, Para formar la parte hidrofílica del polímero también se pueden usar monómeros que contienen grupos que pueden hacerse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización. Por ejemplo, los monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados, tales como metacrilato de glicidilo y similares, pueden usarse para formar macromonómero o la estructura polimérica y, a continuación, los grupos funcionales epoxi en el polímero resultante pueden reaccionar posteriormente con un compuesto, tal como un alcohol amino, utilizando métodos conocidos para hacer que el polímero sea más hidrofílico.

Por lo general, se usa de aproximadamente un 6 a un 16 por ciento en peso, a menudo de un 8 a un 10 por ciento en peso de un monómero ácido funcional (en función del peso total de los monómeros utilizados para preparar el polímero completo) para preparar la porción hidrofílica del polímero, usando el resto de la mezcla de reacción para preparar la porción hidrofílica del polímero que comprende, por ejemplo, 25-35 por ciento en peso de estireno y 35-50 por ciento en peso de acrilato de etilo (también en función del peso total de monómeros utilizados para preparar todo el polímero; es decir, porciones tanto hidrofílicas como hidrofóbicas).

Por "sustancialmente hidrofóbico" se entiende que los monómeros tienen propiedades no polares y tienen una tendencia a interactuar con, ser miscibles con o disolverse con disolventes no polares, tales como alcanos y aceites. Entre los monómeros sustancialmente hidrofóbicos adecuados se incluyen uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo y estireno. Una mezcla de reacción típica de monómeros hidrofóbicos comprende 60 por ciento en peso de acrilato de n-butilo, 25 por ciento en peso de metacrilato de laurilo y 15 por ciento en peso de metacrilato de n-butilo, en función del peso total de los monómeros utilizados para preparar la porción hidrofóbica del polímero. Los monómeros, tal como estireno, acrilato de etilo y metacrilato de metilo, pueden usarse en combinación con los monómeros hidrofóbicos y/o hidrofílicos en la preparación de cualquiera de las partes del polímero, tal como se ha indicado anteriormente.

En la preparación de la composición catalizadora de la presente invención, primero se prepara un polímero (i) polimerizando juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos, para producir un macromonómero sustancialmente hidrofóbico que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado que es polimerizable con otros monómeros etilénicamente insaturados. La polimerización tiene lugar, preferentemente, en un reactor de tanque de agitación continuo. En realizaciones particulares, esta polimerización tiene lugar a una temperatura de 170 °C a 300 °C, generalmente de 210 °C a 240 °C.

El grupo terminal etilénicamente insaturado permite que el macromonómero se polimerice adicionalmente con monómeros etilénicamente insaturados adicionales mediante polimerización por adición. El macromonómero (ii) se polimeriza con uno o más monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, para formar un polímero que tiene una estructura sustancialmente hidrofílica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofóbicas a lo largo de la estructura. En una realización alternativa de la invención, se puede preparar un polímero que tenga una estructura sustancialmente hidrofóbica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofílicas a lo largo de la estructura invirtiendo los monómeros usados en cada etapa de polimerización ((i) y (ii)) del proceso descrito anteriormente.

En la presente invención, el catalizador es un catalizador organometálico tal como dilaurato de dibutilestano, el polímero preparado a partir de las etapas del proceso descritas anteriormente demuestra una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) inferior a 15 °C, generalmente 12 °C o menos. La  $T_v$  como se indica en el presente documento es la temperatura de transición vítrea de punto final extrapolada ( $T_{vE}$ ) como se define en la norma DIN 53765 usando una muestra seca de la resina, determinada por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto de -90 a 175 °C.

La composición catalizadora de la presente invención puede dispersarse en un medio acuoso, tal como un medio acuoso que comprende al menos 20 por ciento en peso de agua, más a menudo al menos 50 por ciento en peso de agua.

Después de las etapas de polimerización descritas anteriormente, las etapas posteriores del proceso pueden realizarse o combinarse de varias maneras. Se pueden realizar secuencialmente en el orden indicado, o se puede alterar el orden. Dos o más de las etapas del proceso posteriores se pueden realizar simultáneamente. En un proceso de ejemplo, se pueden realizar las siguientes etapas en lugar de las etapas iii) a vii) anteriores:

- iii-a) ya sea por separado o simultáneamente A) neutralizando cualquier grupo ácido o base, si se desea, sobre el polímero y B) dispersar el polímero en un medio sustancialmente acuoso para formar una dispersión polimérica;
- iv-a) añadir un compuesto catalizador a la dispersión polimérica; y

v-a) dispersar el compuesto catalizador en la dispersión polimérica para formar una composición catalizadora dispersa que comprende el compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por el polímero.

5 Además, se apreciará que la etapa iii-a) puede llevarse a cabo ya sea por un "adelgazamiento directo", en el que el agua se añade al polímero, o por un "adelgazamiento inverso" en el que el polímero se añade al agua. En cualquier caso, el agente neutralizante (si se usa) se puede añadir al polímero primero, o se puede añadir al agua, en cuyo caso el polímero se neutraliza y dispersa simultáneamente.

10 En otra realización, el catalizador y el polímero se dispersan simultáneamente; es decir, la composición catalizadora de la presente invención puede dispersarse en un medio sustancialmente acuoso mediante las siguientes etapas:

iii-b) opcionalmente neutralizando primero los grupos de ácido o base, si hay, sobre el polímero;

iv-b) añadiendo un compuesto catalizador al polímero para formar una mezcla;

15 v-b) ya sea por separado o al mismo tiempo A) neutralizando grupos de ácido o base en el polímero (si los grupos de ácido o base presentes en el polímero no se neutralizan en la etapa iii-b) y se desea hacerlo) y B) co-dispersando el polímero y el catalizador simultáneamente en un medio sustancialmente acuoso para formar una composición catalizadora dispersa que comprende el compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por el polímero.

20 Al igual que en el caso anterior, la etapa v-b) puede lograrse mediante un "adelgazamiento directo", en el que el agua se añade al polímero, o por un "adelgazamiento inverso" en el que el polímero se añade al agua. En cualquier caso, el agente neutralizante se puede agregar al polímero primero, o se puede añadir al agua, en cuyo caso el polímero se neutraliza y dispersa simultáneamente.

25 En ambas realizaciones, los expertos en la materia entenderán además que si el polímero comprende solo grupos hidrofílicos no ácidos o no básicos, es decir, grupos hidrofílicos "no iónicos", tales como grupos hidroxilo o grupos funcionales éter, no se requiere neutralización.

30 No es necesaria la neutralización de grupos ácidos sobre el polímero, pero generalmente se realiza y puede hacerse en su totalidad o en parte usando, por ejemplo, bases inorgánicas, tales como hidróxido de amonio o aminas, tales como dimetiletanolamina, diisopropanolamina, trietilamina y similares. Tampoco es necesaria la neutralización de los grupos base, pero generalmente se realiza y puede hacerse en su totalidad o en parte usando, por ejemplo, ácidos inorgánicos, tales como HCl o ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, y similares.

35 Las técnicas de dispersión efectivas pueden incluir una mezcla de alto cizallamiento tal como por homogeneización, emulsificación mediante el uso de un emulsionante tal como un emulsionante MICROFLUIDIZER® que está disponible en Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts, uso de mezcladores de rotor/estator, dispersores Cowles, o mezclando un pequeño volumen de material con un agitador convencional a una alta velocidad de agitación, tal como se ilustra en los ejemplos. La dispersión promueve la encapsulación del compuesto catalizador por el polímero.

40 En realizaciones alternativas de la presente invención, dos o más de las etapas i) a v) pueden realizarse simultáneamente, tal como cuando las etapas de polimerización se llevan a cabo en un medio acuoso.

45 Los tamaños de partícula promedio de las composiciones catalizadoras dispersas son generalmente menores de 1000 nm, tal como menos de 500 nm. Los tamaños de partícula promedio de ejemplo de las composiciones catalizadoras dispersas incluyen los tamaños de partícula medios promedio en Z, promedio en número y medios promedio en volumen de 240 a 280 nm, de 200 a 260 nm y de 200 a 260 nm, respectivamente.

50 Además, las composiciones catalizadoras dispersas preparadas en cualquiera de las realizaciones descritas previamente pueden, opcionalmente, ser sometidas a una reacción adicional llevando a cabo en su presencia un proceso de polimerización, tal como un proceso de polimerización en emulsión. Los ejemplos de polimerización en emulsión incluyen procesos de polimerización por radicales libres y formación de poliuretano. Se puede usar cualquier monómero e iniciador conocido en la técnica para estos procesos. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que este proceso dará como resultado un polímero que residirá con el compuesto catalizador dentro del polímero disperso inicial, de modo que el efecto de "enredarse con" o de otra manera arrastrar el compuesto catalizador y ralentizar aún más su liberación.

60 La presente invención también se basa en composiciones curables. Estas composiciones pueden ser al disolvente o al agua. Las composiciones curables normalmente comprenden (a) una mezcla de reacción y (b) la composición catalizadora descrita anteriormente. Adicionalmente, en ciertas realizaciones, la mezcla de reacción (a) puede ser una composición curable en polvo o líquida y puede fundirse, artículos sometidos a extrusión, extruirse o aplicarse a un sustrato como recubrimiento o película laminada. La mezcla de reacción también puede producir un producto de reacción transparente, adecuado para su uso como película libre, pantalla de visualización, ventana (acristalamiento), parabrisas, lentes y similares. La mezcla de reacción (a) comprende i) una o más resinas que

5 tienen grupos funcionales reactivos que son reactivos consigo mismos o con grupos funcionales en ii) un agente de reticulación separado. Los componentes i) y ii) pueden proporcionarse como un sistema de un envase (1K) o varios, tal como un sistema de dos envases (2K). Los componentes de la mezcla de reacción a menudo se proporcionan en envases separados y se mezclan juntos inmediatamente antes de la reacción. Cuando la mezcla de reacción es un sistema de envases múltiples, la composición catalizadora (b) puede estar presente en uno o ambos componentes separados i) y ii) y/o como un envase adicional de componentes separados.

10 En ciertas realizaciones de la presente invención, la mezcla de reacción (a) puede comprender i) un polioli y ii) un poliisocianato. Dichas mezclas de reacción se usan habitualmente para formar composiciones formadoras de película curables.

Los polioles adecuados i) incluyen polioles resinosos a base de disolvente y a base de agua tales como polioles acrílicos, poliéster, poliéter, alquídicos y de poliuretano como se conocen en la técnica.

15 Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos y triisocianatos, tales como biurets e isocianuratos. Se pueden usar biurets de cualquier diisocianato adecuado, incluyendo 1,4-tetrametilendiisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato como reactivo i) a) en el método de la presente invención. Asimismo, se pueden emplear biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforona diisocianato y 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de diisocianatos de aralquilo adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son meta-xililendiisocianato y  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xililendiisocianato. Los propios diisocianatos también pueden usarse como componente ii) en las composiciones curables de la presente invención.

25 Los isocianatos trifuncionales también pueden usarse como componente ii), por ejemplo, trímeros de isoforona diisocianato, nonano triisocianato, trifenilmetano triisocianato, 1,3,5-benceno triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianato, un aducto de trimetilolpropano y tetrametilxileno diisocianato comercializado con el nombre CYTHANE 3160 en CYTEC Industries, y DESMODUR N 3300, que es el isocianurato de hexametileno diisocianato, disponible en Bayer Corporation. Los poliisocianatos a menudo utilizados en composiciones curables incluyen isocianatos cíclicos, particularmente, isocianuratos o diisocianatos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

30 El material con funcionalidad isocianato usado como componente ii) también puede ser uno de los desvelados anteriormente, con prolongación de cadena con una o más poliaminas y/o polioles que usan materiales apropiados y técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

35 En las composiciones endurecibles de la presente invención, la adición del catalizador a la mezcla de reacción puede hacer que la reacción de curado proceda a una temperatura inferior a la que se requeriría sin el uso del catalizador. Asimismo, la reacción puede ocurrir más rápido a una temperatura dada que lo que se observaría entre los reactivos particulares. Las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, tales como mayores de 30 °C, dependiendo de las químicas involucradas.

40 La vida útil se define en el presente documento como el lapso de tiempo durante el cual un recubrimiento está listo para aplicarse (por ejemplo, porque se han combinado todos los componentes) y aún tiene una viscosidad suficientemente baja para ser aplicado. Para otras composiciones endurecibles, la vida útil es el lapso de tiempo durante el cual una composición endurecible está lista para moldear, fundir o extruir (por ejemplo, porque todos los componentes se han combinado) y aún tienen una viscosidad suficientemente baja para ser moldeados, fundidos o extruidos. Las composiciones de recubrimiento que comprenden las composiciones catalizadoras encapsuladas de la presente invención muestran una extensión en la vida útil en comparación con las composiciones curables que comprenden la misma cantidad de catalizador en forma no encapsulada, pero aun así se endurecen dentro de un tiempo aceptable después de la aplicación. Esta mejora en el tiempo de trabajo puede ser ventajosa durante la aplicación de la composición de recubrimiento. Como alternativa, las composiciones catalizadoras encapsuladas de la presente invención pueden permitir el uso de niveles más altos de catalizador, dando como resultado tiempos de curado más cortos y un mayor rendimiento de trabajo, pero con una vida útil comparable a cargas más bajas de catalizadores no encapsulados. Esto puede ser deseable en muchas situaciones, por ejemplo, en aplicación de recubrimientos de repintado automotriz.

55 La composición catalizadora se usa en una cantidad suficiente para permitir o acelerar la reacción de cualquier grupo funcional reactivo en la mezcla de reacción. La cantidad puede variar según la química de los reactivos implicados, pero normalmente la cantidad de composición catalizadora usada en las composiciones curables de la presente invención es de 0,01 a 10 por ciento en peso, a menudo de 0,05 a 5 por ciento en peso, normalmente inferior al 3 por ciento en peso, tal como 0,09 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina en la mezcla de reacción.

60 La presente invención se describirá a continuación por referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos son simplemente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitantes. Salvo que se indique otra cosa, todas las partes son en peso.

65

**Ejemplos**

los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. El ejemplo 1 describe la preparación de un macromonómero que se usa posteriormente en la síntesis de un copolímero dispersable. Los ejemplos 2 y 2A describen la preparación de un copolímero con el macromonómero descrito en el ejemplo 1. El ejemplo 2B describe la preparación de una dispersión acuosa del copolímero del ejemplo 2A. Los ejemplos 3 y 4 describen dos métodos para dispersar un catalizador en el copolímero de macromonómero y el ejemplo 5 describe una modificación adicional de la dispersión del catalizador del ejemplo 4. Todas las cantidades enumeradas se describen en partes en peso, a menos que se indique de otro modo. La invención no ha de interpretarse como limitada a los ejemplos específicos presentados.

**EJEMPLO 1**

Se preparó un macromonómero acrílico en un sistema reactor de tanque de agitación continua (CSTR) de 300 ml a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>P en g</u>
Acrilato de butilo	2406,4
Metacrilato de laurilo	1002,6
Metacrilato de butilo	601,5
Peróxido de Di-t-amilo	20,05

El CSTR se cargó con 300 ml de 2-butoxietanol. Los ingredientes anteriores se pesaron y se agitaron durante 15 minutos a una velocidad de agitación suficiente para proporcionar una buena mezcla, a continuación, se cargaron a un tanque de alimentación mientras el sistema del reactor se calentaba a la temperatura de reacción (235 °C). Cuando el sistema estaba a la temperatura, se comenzó la carga de monómero/iniciador en el reactor a una velocidad de 60 ml/min. La recolección del macromonómero acrílico resultante se inició 18 minutos después de iniciada la alimentación (3,6 tiempos de residencia CSTR, un tiempo suficiente para eliminar la carga de 2-butoxietanol del sistema) y continuó durante 60 minutos. Durante toda la polimerización se mantuvieron una temperatura del reactor de 235 C y una presión de 450-460 psig. El material resultante era un líquido viscoso pero vertible con un  $M_w$  de 3.600, un  $M_n$  de 1.590, un Pd de 2,3 y un PM máximo de 2.668 según lo determinado por cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

**EJEMPLO 2**

Se preparó un copolímero de macromonómero acrílico a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>P en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Macromonómero acrílico del Ej. 1	1000,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	550,0
Éter monometílico de propilenglicol	550,0
<u>Carga 2</u>	
LUPEROX 7M50 <sup>1</sup>	300,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	50,0
Éter monometílico de propilenglicol	50,0
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	400,0
Estireno	1500,0
Acrilato de etilo	2100,0
<u>Carga 4</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	25,0
Éter monometílico de propilenglicol	25,0
<u>Carga 5</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	25,0
Éter monometílico de propilenglicol	25,0
<u>Carga 6</u>	
Luperox 7M50	50,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	12,5
Éter monometílico de propilenglicol	12,5

(continuación)

Ingrediente	P en g
<u>Carga 7</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	25,0
Éter monometílico de propilenglicol	25,0
<sup>1</sup> peroxiacetato de t-butilo, Solución al 50 % en OMS, disponible de Arkema, Inc.	

La carga 1 se añadió a un reactor equipado con un agitador, termopar y un condensador, y una entrada para N<sub>2</sub>. Se aplicó una manta de N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se calentó a reflujo. La carga 2 se añadió durante 255 minutos; 5 minutos después del inicio de la carga 2, se inició la carga 3 durante 240 minutos. A continuación, se añadieron las cargas 4 y 5 como enjuagues para las cargas 3 y 2, respectivamente, una vez completadas. Después de la adición de la Carga 5, la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante 60 minutos. A continuación, se añadió la carga 6 durante 30 minutos, añadiendo la carga 7 como enjuague. La mezcla de reacción se mantuvo después durante 60 minutos. El material resultante fue una resina viscosa transparente con sólidos (110 °C, 1 hora) del 78,24 %, un índice de acidez de 42,9 mg de KOH/g de solución de resina y un M<sub>w</sub> de 25.453, un M<sub>n</sub> de 5587, un Pd de 4.6 y un PM máximo de 11.427 según lo determinado por cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno. La temperatura de transición vítrea de punto final extrapolada (T<sub>vE</sub><sup>E</sup>) tal como se define en la norma DIN 53765 de una muestra seca de la resina se determinó por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto de -90 a 175 °C para que sea 12 °C del primer calor y 8 °C del segundo calor.

#### 15 EJEMPLO 2A

Se preparó un copolímero de macromonomero acrílico a partir de los siguientes ingredientes:

Ingrediente	P en g
<u>Carga 1</u>	
Macromonomero acrílico del Ej. 1	200,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	140,0
<u>Carga 2</u>	
LUPEROX 7M50 <sup>1</sup>	60,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	20,0
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	80,0
Estireno	300,0
Acrilato de etilo	420,0
<u>Carga 4</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	10,0
<u>Carga 5</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	10,0
<u>Carga 6</u>	
Luperox 7M50	10,0
Éter de dipropilenglicolmonometilo	5,0
<u>Carga 7</u>	
Éter de dipropilenglicolmonometilo	5,0

20 La carga 1 se añadió a un reactor equipado con un agitador, termopar y un condensador, y una entrada para N<sub>2</sub>. Se aplicó una manta de N<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se calentó a reflujo. La carga 2 se añadió durante 135 minutos; 5 minutos después del inicio de la carga 2, se inició la carga 3 durante 120 minutos. A continuación, se añadieron las cargas 4 y 5 como enjuagues para las cargas 3 y 2, respectivamente, una vez completadas. Después de la adición de la Carga 5, la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante 60 minutos. A continuación, se añadió la carga 6 durante 30 minutos, añadiendo la carga 7 como enjuague. La mezcla de reacción se mantuvo después durante 60 minutos. El material resultante fue una resina viscosa transparente con un índice de acidez de 46,9 mg de KOH/g de solución de resina y un M<sub>w</sub> de 29.261, un M<sub>n</sub> de 5348, un Pd de 5.5 y un PM máximo de 11173 según lo determinado por cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

#### 30 EJEMPLO 2B

Se preparó una dispersión acuosa de un copolímero de macromonomero acrílico a partir de los siguientes ingredientes:



Ingrediente	P en g
<u>Carga 1</u>	
Co-polímero de macromonómero acrílico del Ej. 2A	530,1
<u>Carga 2</u>	
H <sub>2</sub> O desionizada	737,2
Dimetiletanolamina	14,50

La carga 1 se añadió a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un termopar, un condensador, una entrada para N<sub>2</sub> y un agitador de paletas, colocada debajo de una manta de N<sub>2</sub> y se calienta a 90 °C. La carga 2 también se calentó a 90 °C. A la temperatura, la carga 2 se añadió al reactor con mezcla durante un período de 40 minutos. Después, la mezcla se agitó durante 60 minutos. La dispersión resultante fue un líquido blanco delgado, con un contenido de sólidos (110 °C, 1 hora) de 35,08 % y una viscosidad (husillo Brookfield # 2, 100 rpm) de 69 cP. El análisis del tamaño de partícula (Malvern HPPS) mostró una distribución monomodal con un tamaño medio de partícula promedio en Z de 163 nm y un índice de polidispersidad de 0,399.

### EJEMPLO 3

Los siguientes ingredientes se añadieron a un frasco de vidrio de 2,5 onzas (con un diámetro de 1<sup>3/8</sup> pulgadas y una altura de 3<sup>1/8</sup> pulgadas): 30 g de dispersión de copolímero de macromonómero del Ejemplo 2B y 15 g de DBTDL. La solución se agitó a 2.000 rpm durante 5 minutos usando una cuchilla de alta elevación y un agitador de aire comprimido de sobremesa.

### EJEMPLO 4

Se preparó una dispersión acuosa de un copolímero de macromonómero acrílico y dilaurato de dibutilestaño a partir de los siguientes ingredientes:

Ingrediente	P en g
<u>Carga 1</u>	
Copolímero de macromonómero acrílico del Ej. 2	253,9
<u>Carga 2</u>	
Dilaurato de dibutilestaño	268,7
<u>Carga 3</u>	
Hidróxido de amonio (solución al 29 %)	17,07
<u>Carga 4</u>	
H <sub>2</sub> O desionizada	34,01
<u>Carga 5</u>	
H <sub>2</sub> O desionizada	726,44

La carga 1 se añadió a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un termopar, un condensador, una entrada para N<sub>2</sub> y un agitador de paletas, se coloca debajo de una manta de N<sub>2</sub> y se calienta a 90 °C. A temperatura, se añadió la carga 2 con mezcla, luego se enfrió a 40 °C con mezcla continua. A 40 °C, la carga 3 se añadió al reactor durante 5 minutos bajo la superficie y se enjuagó con la carga 4. A continuación se dejó mezclar el contenido del reactor durante 15 minutos y la temperatura se elevó a 60 °C. La carga 5, que se precalentó a 90 °C, se añadió al reactor durante un período de 40 minutos a una velocidad de agitación de aproximadamente 325 rpm. La mezcla se mantuvo después a 60 °C y se agitó durante 60 minutos. La dispersión resultante fue un líquido blanco delgado, con un contenido de sólidos (110 °C, 1 hora) de 36,92 % y una viscosidad (husillo Brookfield # 2, 100 rpm) de 45 cP. El análisis del tamaño de partícula (Malvern ZetaSizer 3000 HSA) mostró una distribución monomodal con un tamaño medio de partícula promedio en Z, promedio en número y medio promedio en volumen de 278,6, 251,6 y 251,6 nm, respectivamente.

### EJEMPLO 5

A partir de los siguientes ingredientes se preparó una dispersión acuosa de un copolímero de macromonómero acrílico y dilaurato de dibutilestaño con polímero interno:

Ingrediente	P en g
<u>Carga 1</u>	
Copolímero de macromonómero acrílico/dispersión de dilaurato de dibutilestaño del Ej. 4	208,6

(continuación)

Ingrediente	P en g
H <sub>2</sub> O DI	10,0
<u>Carga 2</u>	
Persulfato de amonio	0,12
H <sub>2</sub> O DI	10,0
<u>Carga 3</u>	
Estireno	6,9
Metacrilato de butilo	8,05
Acrilato de butilo	8,05
<u>Carga 4</u>	
H <sub>2</sub> O DI	5,0
<u>Carga 5</u>	
Persulfato de amonio	0,05
H <sub>2</sub> O DI	4,0
<u>Carga 6</u>	
H <sub>2</sub> O DI	4,0

La carga 1 se añadió a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un termopar, un condensador, una entrada para N<sub>2</sub> y un agitador de paletas, se coloca debajo de una manta de N<sub>2</sub> y se calienta a 75 °C. A temperatura, Las cargas 2 y 3 se añadieron simultáneamente durante 3 horas. Al completar la carga 3, se añadió la carga 4 como un enjuague y la mezcla de reacción se mantuvo durante 1 hora. La carga 5 se añadió después al reactor, seguido de la carga 6 como enjuague y la mezcla de reacción se mantuvo durante 1 hora. La dispersión resultante fue un líquido blanco delgado, con un contenido de sólidos (110 °C, 1 hora) de 32,6 % y una viscosidad (husillo Brookfield # 2, 100 rpm) de 33 cP. El análisis del tamaño de partícula (Malvern ZetaSizer 3000 HSA) mostró una distribución monomodal con un tamaño medio de partícula promedio en Z, promedio en número y medio promedio en volumen de 241,3, 207,5 y 211,7 nm, respectivamente.

#### Ejemplos de formulación de recubrimiento.

Preparación de la composición de recubrimiento que contiene la dispersión de catalizador descrita en el Ejemplo 3 (Fórmula A):

Los siguientes ingredientes se añadieron a una taza de mezcla: 38,8 g de una capa transparente a base de disolvente idéntica en composición a DC4000 (una capa transparente a base de disolvente disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.), pero con la variación de estar preparada sin catalizador y 1,06 g de la dispersión de catalizador del Ejemplo 3 se añadieron juntos y se mezclaron completamente a mano. A continuación, 10,88 g de un endurecedor de capa transparente a base de disolvente idéntico en composición al DCH 3085 (endurecedor de capa transparente a base de disolvente disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) pero con la variación de estar preparado sin catalizador, se añadieron y mezclaron completamente a mano.

Preparación de la composición de recubrimiento que contiene dispersión de catalizador preparada en el Ejemplo 4 (Fórmula B):

Los siguientes ingredientes se añadieron a una taza de mezcla: 38,8 g de una capa transparente a base de disolvente idéntica en composición a DC4000, pero con la variación de prepararse sin catalizador, y 1,7 g de la dispersión de catalizador del Ejemplo 4 se añadieron juntos y se mezclaron completamente a mano. A continuación, 10,88 g de un endurecedor de capa transparente a base de disolvente idéntico en composición a DCH 3085, pero con la variación de estar preparado sin catalizador, se añadieron y mezclaron completamente a mano.

Preparación de la composición de recubrimiento que contiene dispersión de catalizador preparada en el Ejemplo 5 (Fórmula C):

Los siguientes ingredientes se añadieron a una taza de mezcla: 38,8 g de una capa transparente a base de disolvente idéntica en composición a DC4000, pero con la variación de prepararse sin catalizador, y 2,15 g de la dispersión de catalizador del Ejemplo 5 se añadieron juntos y se mezclaron completamente a mano. A continuación, 10,88 g de un endurecedor de capa transparente a base de disolvente idéntico en composición a DCH 3085, pero con la variación de estar preparado sin catalizador, se añadieron y mezclaron completamente a mano.

También se prepararon y evaluaron preparaciones similares sin catalizador o DBTDL libre como se describe en la Tabla 1 y se representan como los Ejemplos comparativos 1 y 2 respectivamente.

5

Tabla 1. Ejemplos de formulación de recubrimiento (masa en gramos).

Ingrediente	Comparativo 1	Comparativo 2	A	B	C
DC 4000	38,8	38,8	38,8	38,8	38,8
DBTDL	0	0,35	0	0	0
Ejemplo 3	0	0	1,05	0	0
Ejemplo 4	0	0	0	1,70	0
Ejemplo 5	0	0	0	0	2,15
DCH 3085	10,88	10,88	10,88	10,88	10,88

10

Para evaluar el efecto de las dispersiones de catalizador en la vida útil, se midió la viscosidad del recubrimiento a lo largo del tiempo. La dureza del péndulo de König y el tiempo sin polvo se midieron después de la aplicación del recubrimiento para evaluar el efecto de las dispersiones de catalizador en el curado del recubrimiento aplicado a un sustrato.

15

Las fórmulas de los ejemplos anteriores se aplicaron por pulverización a paneles de acero electrorecubiertos. Los paneles usados fueron paneles de acero laminado en frío ACT (10,16 cm por 30,48 cm) con electrorecubrimiento ED6060 disponible en ACT Laboratories, Inc. Las composiciones de recubrimiento se pulverizaron a mano usando una pistola de pulverización HVLP con una boquilla de 1,4 mm a temperatura ambiente en dos capas con un flash ambiental entre aplicaciones. Las capas transparentes se enfocaron en un espesor de película seca de 2 a 3 mils (aproximadamente 51 a 76 micrómetros).

20

Algunas de las propiedades físicas de las composiciones se resumen a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2.

Propiedades		Ejemplo	Comparativo 2	A	B	C
Viscosidad <sup>1</sup> al tiempo indicado (cP)	Inicial	43,5	24,4	32,9	27,1	27,7
	15 min	44,4	49,2	44	43,5	38,3
	30 min	45,8	167,9	65,4	90,4	64,2
	45	53,2	gel	136,0	200	131,2
	60 min	55,6	gel	gel	gel	200
Tiempo libre de polvo		75'	15'	15'	15'	15'
24 horas König		13	44	54	45	43

<sup>1</sup>Medido en viscosímetro de Brookfield CAP 2000 con huso #1 a 900 RPM.  
<sup>2</sup>El tiempo al que las fibras de algodón no se adhieren a la superficie del recubrimiento después de colocar una bola de algodón en la superficie. Medido a intervalos de 15 minutos.

25

A partir de las mediciones de viscosidad a lo largo del tiempo, se puede ver que el uso de las dispersiones de catalizador descritas en los Ejemplos 3-5 extiende significativamente la vida útil de la fórmula en comparación con el catalizador libre tradicional de la fórmula Comparativa 2. Tras la aplicación por pulverización, el tiempo libre de polvo y la dureza König de los recubrimientos que utilizan las dispersiones de catalizador es comparable al sistema de catalizador libre y significativamente mejor que el sistema sin catalizador del Comparativo 1. El uso de las dispersiones de catalizador descritas en los Ejemplos 3-5 anteriores permite la combinación novedosa de vida útil prolongada mientras se mantiene el tiempo libre de polvo y la dureza de un sistema catalizado tradicionalmente.

30

La presente invención contempla además una composición aditiva que comprende:

35

(a) al menos 1 por ciento en peso o al menos 5 por ciento en peso o al menos 30 por ciento en peso de un compuesto aditivo basado en el peso total de sólidos en la composición aditiva; y

40

(b) un polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados, en la que: (i) el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivadas de monómeros sustancialmente hidrofóbicos, o (ii) el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofóbicos y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros que contienen grupos que pueden convertirse en sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización; y en el que el compuesto aditivo está contenido dentro o encapsulado por el polímero.

45

Tales aditivos pueden ser cualquiera que imparta propiedades deseadas a la composición curable a la que se añaden, con la condición de que el aditivo pueda ser encapsulado. Los aditivos de ejemplo incluyen un lubricante, un indicador, una composición antimicrobiana, un absorbente de luz UV, un inhibidor de la corrosión u otro aditivo

deseado útil en composiciones curables.

5 Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención para fines ilustrativos, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Se entiende que, por tanto, que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares divulgadas, pero está destinado a cubrir modificaciones que están dentro del espíritu y alcance de la invención, según se define por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora, que comprende:

- 5 (a) al menos un 30 por ciento en peso de un compuesto catalizador basado en el peso total de sólidos en la composición catalizadora; y  
(b) un polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados, en donde:

10 (i) el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros, que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivadas de monómeros sustancialmente hidrofóbicos, o

15 (ii) el polímero tiene una estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofóbicos y una pluralidad de cadenas laterales a lo largo de la estructura derivada de monómeros sustancialmente hidrofílicos y/o de monómeros, que contienen grupos que pueden convertirse en sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización; en donde:

20 se seleccionan los monómeros sustancialmente hidrofílicos de uno o más de (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad amina y derivados protonados (catiónicos) de los mismos;

los monómeros que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización se seleccionan de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad epoxi;

25 los monómeros sustancialmente hidrofóbicos se seleccionan de uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo y estireno;

y en donde:

30 el compuesto catalizador está contenido dentro o encapsulado por el polímero; el compuesto catalizador comprende un compuesto catalizador organometálico y el polímero (b) muestra una temperatura de transición vítrea inferior a 15 °C, siendo  $T_v$  la temperatura de transición vítrea de punto final extrapolada ( $T_{VE}^E$ ), tal y como se define en la norma DIN-53765, usando una muestra seca de la resina, determinada por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto de -90 a 175 °C.

35 2. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en la que el compuesto catalizador (a) comprende un compuesto de organoestaño, o en donde la composición catalizadora se dispersa en un medio acuoso.

40 3. La composición catalizadora de la reivindicación 1, en la que los monómeros hidrofóbicos incluyen uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo y estireno; o en donde los monómeros sustancialmente hidrofílicos incluyen uno o más de (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y (met)acrilatos de hidroxialquilo, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico.

45 4. La composición catalizadora de la reivindicación 1, que comprende, además (c), un polímero adicional diferente del polímero (b), en donde el compuesto catalizador y el polímero adicional (c) están contenidos dentro o encapsulados por el polímero (b).

5. Una composición curable, que comprende:

50 a) una mezcla de reacción, que comprende:

i) una o más resinas que tienen grupos funcionales reactivos que son reactivos consigo mismos; o

55 ii) un agente de reticulación y una o más resinas, que tienen grupos funcionales reactivos, que son reactivos con grupos funcionales en el agente de reticulación; y

b) la composición catalizadora de la reivindicación 1.

60 6. La composición curable de la reivindicación 5, en la que la composición catalizadora b) está presente en el componente de resina y/o el componente de agente de reticulación de la mezcla de reacción.

7. Un método para preparar una composición catalizadora dispersa en un medio acuoso, que comprende:

A)

65 i) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos, para producir un macromonómero sustancialmente hidrofóbico, que tiene un grupo terminal etilénicamente

insaturado, que es polimerizable con otros monómeros etilénicamente insaturados;

ii) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofílicos y/o monómeros, que contienen grupos, que se vuelven sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, con el macromonómero formado en la etapa i) para producir un polímero, que tiene una estructura sustancialmente hidrofílica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofóbicas a lo largo de la estructura; o

B)

i) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofílicos y/o monómeros, que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización, para producir un macromonómero sustancialmente hidrofílico, que tiene un grupo terminal etilénicamente insaturado, que es polimerizable con otros monómeros etilénicamente insaturados;

ii) polimerizar juntos uno o más monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos con el macromonómero formado en la etapa i) para producir un polímero, que tiene una estructura sustancialmente hidrofóbica y una pluralidad de cadenas laterales sustancialmente hidrofílicas a lo largo de la estructura;

iii) combinar el polímero con un medio acuoso;

iv) neutralizar opcionalmente cualquier grupo ácido o base en el polímero;

v) dispersar el polímero en el medio acuoso;

vi) añadir un compuesto catalizador al medio acuoso; y

vii) dispersar el compuesto catalizador en el medio acuoso para formar una composición catalizadora dispersa, que comprende el compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por el polímero, en donde:

los monómeros sustancialmente hidrofílicos se seleccionan de uno o más de (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad amina y derivados protonados (catiónicos) de los mismos;

los monómeros, que contienen grupos que pueden volverse sustancialmente hidrofílicos después de la polimerización se seleccionan de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad epoxi;

los monómeros sustancialmente hidrofóbicos se seleccionan de uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo y estireno; y en donde el compuesto catalizador comprende un compuesto catalizador organometálico y el polímero (b)

muestra una temperatura de transición vítrea inferior a 15 °C, siendo  $T_v$  la temperatura de transición vítrea de punto final extrapolada ( $T_{vE}$ ), tal y como se define en la norma DIN-53765, usando una muestra seca de la resina, determinada por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto de -90 a 175 °C.

8. El método de la reivindicación 7, en el que se realiza la polimerización en la etapa i) a una temperatura de 170 °C a 300 °C.

9. El método de la reivindicación 7, en el que se realizan simultáneamente dos o más de las etapas iii) a vii) o dos o más de las etapas i) a v).

10. El método de la reivindicación 7, en el que se añade el compuesto catalizador al medio acuoso, después de que el polímero se dispersa en el medio acuoso; o en donde el compuesto catalizador y el polímero se dispersan en el medio acuoso simultáneamente para formar una composición catalizadora dispersa, que comprende el compuesto catalizador encapsulado por el polímero.

11. El método de la reivindicación 7, en el que se definen los monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofóbicos y los monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente hidrofílicos como en la reivindicación 3.

12. El método de la reivindicación 7, en el que se añade el compuesto catalizador al medio acuoso después de que se dispersa el polímero en el medio acuoso.

13. El método de la reivindicación 7, en el que el compuesto catalizador comprende un compuesto de organoestaño.

14. El método de la reivindicación 7, en el que se dispersan el compuesto catalizador y el polímero en el medio acuoso simultáneamente para formar una.

15. El método de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente: viii) formar un polímero adicional, diferente del polímero formado en la etapa ii), en presencia de la composición catalizadora formada en la etapa vii).