

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 903**

51 Int. Cl.:

C09D 133/08 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09D 7/42 (2008.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2017 PCT/EP2017/076452**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18073234**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2017 E 17784298 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3448902**

54 Título: **Dispersión acuosa y usos de la misma**

30 Prioridad:

17.10.2016 EP 16194246

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN GEEL, ADRIANUS ANTONIUS JOHANNES;
SUYKERBUYK, FRANCISCUS ADRIANUS
JOHANNES;
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS y
SCHEERDER, JURGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 776 903 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa y usos de la misma

5 La presente invención se refiere al campo de las composiciones de recubrimiento tales como pinturas y tintas. Se refiere especialmente a composiciones que producen recubrimientos que tienen un alto acabado mate (es decir poco brillo) y opcionalmente que también tienen buenas propiedades táctiles.

10 Se desean composiciones de recubrimiento con un acabado mate por motivos estéticos y otros. El método más común para reducir el brillo de un recubrimiento es añadir agentes mateantes tales como polvos y ceras de polietileno líquidas.

15 Sin embargo, generalmente se ha encontrado que tales aditivos solo pueden añadirse en cantidades muy pequeñas de normalmente hasta un máximo del 5% en peso total de la composición con el fin de no tener efectos adversos significativos sobre otras propiedades del recubrimiento. Añadir agentes mateantes en una cantidad mucho menor del 5% p/p todavía puede reducir el rendimiento del recubrimiento.

20 Hay también otras desventajas en el uso de agentes mateantes especialmente cuando están en forma de polvo. Los polvos mateantes se muelen en primer lugar para dar una pasta de pigmento antes de añadirse a una composición de recubrimiento y esto requiere mucho trabajo y energía. Los polvos mateantes tienen una gran área superficial y contienen una gran proporción de partículas pequeñas que forman polvo fino que pueden crear peligros de exposición y de explosión. Para obtener un acabado mate, la viscosidad de la composición tiene que ajustarse repetidamente a medida que se añade la pasta de pigmento y esta etapa adicional también requiere mucho trabajo. La gran área superficial hace que el polvo mateante sea difícil de dispersar homogéneamente y el polvo mateante
25 tiene tendencia a migrar a la superficie del recubrimiento tras la aplicación. Si el recubrimiento se daña o experimenta abrasión, esto puede eliminar polvo mateante aumentando el brillo superficial.

30 Existen problemas similares cuando se usan agentes mateantes de cera líquida que también tienden a migrar a la superficie del recubrimiento. Los agentes mateantes de cera líquida típicos son hidrófobos. Esto crea un problema adicional de hacer que el recubrimiento sea menos compatible con otros componentes, especialmente cuando la cera migra a la superficie. Esto hace que un nuevo recubrimiento posterior sea más difícil.

35 Además, cada vez se desean más recubrimientos con propiedades táctiles especiales. La impresión táctil y el tacto es un proceso inconsciente que se considera muy importante en la percepción de materiales. La industria quiere que su producto destaque y llame la atención y hay una alta demanda de superficies de envasado con propiedades táctiles diferenciadoras tales como, por ejemplo, de terciopelo, elásticas, pulverulentas o de ante. Por ejemplo, una superficie con un acabado táctil suave pretende proporcionar una sensación al tacto suave, cálida, y también proporcionar una sensación de calidad superior al objeto. Lujoso y sofisticado son palabras usadas a menudo para describir el efecto que puede producir un recubrimiento táctil.

40 El documento JP H05 255634 A da a conocer dispersiones de partículas finas reticuladas acrílicas usadas como agentes mateantes en recubrimientos.

45 El objeto de la presente invención es proporcionar una dispersión acuosa de partículas de copolímero acrílico, dispersión acuosa que pueda usarse como agente mateante (y opcionalmente también como modificador del tacto) o como látex en composiciones de recubrimiento acuosas para proporcionar un recubrimiento con poco brillo y opcionalmente también con propiedades táctiles.

50 El objeto se ha conseguido sorprendentemente proporcionando una dispersión acuosa que comprende partículas poliméricas dispersadas de un copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 μm (micras), en la que la dispersión acuosa comprende además (i) un dispersante de copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina preferiblemente mayor del 50% en peso, y estando presente en la dispersión en una cantidad de preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el copolímero acrílico de las partículas poliméricas
55 dispersadas; y (ii) productos de descomposición de un iniciador orgánico soluble en aceite.

60 El objeto se ha alcanzado sorprendentemente proporcionando dispersiones acuosas de ciertas partículas de copolímero acrílico preparadas mediante la polimerización en suspensión por radicales libres y la selección de combinaciones apropiadas de tipo de estabilizador y concentración de estabilizador. Tales dispersiones pueden usarse como látex para preparar recubrimientos mate o pueden usarse como agente mateante para preparar recubrimientos mate, y por tanto pueden usarse en lugar de los agentes mateantes convencionales o pueden reemplazar parcialmente a los agentes mateantes convencionales. Aplicar una dispersión acuosa como o para composiciones de recubrimiento acuosas para obtener recubrimientos de poco brillo en comparación con aplicar partículas secas es ventajoso, dado que las partículas dispersadas son más fáciles de dispersar homogéneamente que las partículas secas. Además, las dispersiones acuosas según la presente invención así como la composición
65 de recubrimiento acuosa que contiene las dispersiones acuosas según la presente invención son ventajosamente de

estables en almacenamiento a semiestables en almacenamiento durante al menos una semana en condiciones estándar, por tanto no hay necesidad de eliminar agua de las dispersiones acuosas con fines de almacenamiento y la dispersión acuosa de la presente invención también puede mezclarse con dispersiones acuosas de polímeros de látex sin etapas de manipulación adicionales. La estabilidad en almacenamiento se desplaza de estable a semiestable con un tamaño de partícula creciente, refiriéndose semiestable a una situación en la que las partículas más grandes ya no están dispersadas uniformemente y se requiere mezclado o agitación suave para obtener de nuevo una dispersión óptima.

Normalmente, un polímero en suspensión tiene un tamaño de partícula mayor de 50 micras hasta 1500 micras y se seca hasta dar un producto de partículas que fluye libremente, porque el lodo en suspensión no es estable en almacenamiento debido al alto tamaño de partícula. El solicitante ha desarrollado un proceso de polimerización en suspensión que sorprendentemente da como resultado dispersiones acuosas con larga estabilidad en almacenamiento que contienen partículas de polímero dispersadas de pequeño tamaño de partícula (es decir que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d_{50}) de desde 1 hasta 50 μm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 μm , más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm), que pueden producir recubrimientos con buenas propiedades mate y opcionalmente buenas propiedades táctiles. Tal dispersiones portadas por agua son muy diferentes de los productos convencionales para acabados mate de empresas tales como Lucite, Arkema y Microbeads, ya que estos productos de la técnica anterior se preparan normalmente como perlas secas. Las partículas obtenidas según la invención tienen propiedades muy diferentes en comparación con los aditivos de mateado de perlas secas descritos anteriormente, en particular con respecto a la manipulación del aditivo mateante y la homogeneidad del aditivo mateante en la composición de recubrimiento líquida. Además, la T_g permitida de las perlas secas está limitada, ya que las perlas secas que tienen una T_g menor de aproximadamente 30 a 40°C ya no son estables en almacenamiento (es decir ya no fluyen libremente debido a la fusión de las perlas). Las perlas secas se preparan en general preparando en primer lugar una dispersión acuosa de partículas de polímero mediante polimerización en suspensión y entonces extrayendo el agua de la dispersión acuosa para obtener perlas secas. Las dispersiones acuosas de partículas de polímero preparadas mediante polimerización en suspensión pueden prepararse a partir de polímeros que tienen un amplio intervalo de valores de T_g (temperatura de transición vítrea), pero cuando la T_g es demasiado baja las partículas se aglomeran en cuanto se extrae el agua. Como tal, la T_g permitida de perlas secas está limitada, ya que las perlas secas que tienen una T_g menor de aproximadamente 30 a 40°C ya no son estables en almacenamiento.

Se ha encontrado sorprendentemente que la selección de combinaciones apropiadas de tipo de estabilizador y concentración de estabilizador y tipo de iniciador pueden permitir que una polimerización en suspensión produzca dispersiones acuosas (semi)estables en almacenamiento que tienen partículas que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d_{50}) de desde 1 micra hasta 50 micras, preferiblemente desde 1 micra hasta 40 micras, más preferiblemente desde 1 hasta 30 micras. Estos bajos tamaños de partícula promedio pueden incluso obtenerse cuando se usa cizallamiento normal tal como se aplica en la parte experimental de la presente solicitud.

Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que las dispersiones acuosas de la presente invención son (semi)estables en almacenamiento y pueden usarse de manera muy adecuada como agente mateante para composiciones de recubrimiento acuosas (en particular cuando contienen polímeros de látex de uretano y/o acrílicos) o como látex para composiciones de recubrimiento acuosas para proporcionar un recubrimiento con poco brillo y además las dispersiones acuosas de la presente invención pueden incluir en la propiedad táctil del recubrimiento obtenido con una composición de recubrimiento que comprende la dispersión acuosa de la presente invención. Tal como se conoce en la técnica, un látex es una dispersión de partículas poliméricas, las partículas poliméricas actúan como aglutinante cuando se recubre la dispersión sobre un sustrato. Una ventaja adicional es que otras propiedades de recubrimiento relevantes (es decir resistencia al agua, resistencia a productos químicos como resistente a aceite y etanol y/o adhesión al sustrato) no se ven afectadas significativamente de manera adversa o al menos permanecen a un nivel requerido para aplicaciones de recubrimiento.

Tal como se usa en el presente documento, una dispersión estable en almacenamiento significa una dispersión que es estable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana, preferiblemente al menos dos semanas, más preferiblemente al menos 3 semanas e incluso más preferiblemente al menos cuatro semanas. Estable en almacenamiento durante al menos una semana significa que tras almacenar la dispersión en condiciones estándar durante una semana no se observa ningún sedimento discernible sin tener que añadir aditivos que mejoren la estabilidad en almacenamiento tal como espesantes asociativos. En el caso de que se detecte sedimento mediante la inspección visual de la dispersión acuosa, se considera que la dispersión acuosa no es estable en almacenamiento.

Tal como se usa en el presente documento, una dispersión semiestable en almacenamiento significa una dispersión que es semiestable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana, preferiblemente al menos dos semanas, más preferiblemente al menos 3 semanas e incluso más preferiblemente al menos cuatro semanas. Semiestable en almacenamiento durante al menos una semana significa que tras almacenar la dispersión en condiciones estándar durante una semana se requiere mezclado o agitación suave para obtener de nuevo una

dispersión óptima. Puede usarse un espesante externo para obtener una dispersión estable en almacenamiento durante un plazo más largo.

5 Tal como se usa en el presente documento, a menos que el contexto indique lo contrario, condiciones estándar significa una humedad relativa del 70% ±5%, temperatura ambiental (23°C ±2°), presión atmosférica y un flujo de aire de ≤ (menor o igual a) 0,1 m/s.

10 El término copolímero acrílico tal como se usa en el presente documento designa un polímero obtenido mediante la polimerización de al menos un precursor de polímero que comprende un resto acrílico (-HC=CHC(=O)O-) y/o un metacrílico (-HC=C(CH₃)C(=O)O-). La cantidad de restos metacrílico y acrílico en el copolímero acrílico es preferiblemente de al menos al 50% en peso en relación con el copolímero acrílico. Un resto (met)acrílico es un resto con doble(s) enlace(s) (C=C) olefínicos polimerizables. El polímero acrílico puede comprender otros restos incluyendo arilalquilenos tales como estireno. Preferiblemente no se usan etileno, propileno, butileno e isopreno como precursor de copolímero acrílico.

15 El dispersante de copolímero acrílico se usa en la presente invención para preparar una dispersión de partículas de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d₅₀) de desde 1 hasta 50 μm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 μm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm, dispersión que es estable en almacenamiento a semiestable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana, preferiblemente al menos dos semanas, más preferiblemente al menos 3 semanas e incluso más preferiblemente al menos cuatro semanas. Más preferiblemente, el dispersante de copolímero acrílico se usa en la presente invención para preparar una dispersión de partículas de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d₅₀) de desde 1 hasta 20 μm, dispersión que es estable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana, preferiblemente al menos dos semanas, 20 más preferiblemente al menos 3 semanas e incluso más preferiblemente al menos cuatro semanas. El diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen d₅₀ se define como el tamaño de partícula para el que el 50 por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor que el d₅₀. En la presente invención, el dispersante de copolímero acrílico se denomina también copolímero acrílico de primera fase.

30 La cantidad de dispersante de copolímero acrílico sólido en la dispersión acuosa según la invención es preferiblemente de desde el 10 hasta el 35% en peso, más preferiblemente de al menos el 15% en peso, más preferiblemente de al menos el 20% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el/los copolímero(s) acrílico(s) de las partículas poliméricas dispersadas.

35 El dispersante de copolímero acrílico tiene una solubilidad alcalina mayor del 50% en peso, preferiblemente mayor del 60% en peso, más preferiblemente mayor del 65% en peso e incluso más preferiblemente mayor del 70% en peso. El dispersante de copolímero acrílico tiene preferiblemente una solubilidad alcalina de como máximo el 100% en peso, más preferiblemente de como máximo el 95% en peso y lo más preferiblemente de como máximo el 90% en peso.

40 Tal como se usa en el presente documento, la solubilidad alcalina se determina tal como sigue: se prepara una disolución de dispersante de aproximadamente el 12,5% en peso de sólidos y posteriormente se neutraliza usando una cantidad estequiométrica de 1,10 de amoniaco a 80°C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se comprueba el pH y si es necesario se corrige hasta a pH de 8,5 a 9. Posteriormente, se reduce el contenido de sólidos de la disolución neutralizada hasta aproximadamente el 3% en peso y se determina el contenido de sólidos mediante un método gravimétrico a 105°C y 150°C durante 1 h cada una (véase a continuación - determinación de sólidos). 45 Posteriormente se transfiere la disolución a una ultracentrífuga Sigma 3-30K con un rotor 12158-H y viales de 6x20 ml y se centrifuga durante 24 horas a 25000 rpm (que corresponde a una gravedad de 50000). Después se determina el contenido de sólidos del sobrenadante (capa superior del vial) mediante un método gravimétrico a 50 105°C y 150°C durante 1 h cada una (véase a continuación - determinación de sólidos) y se calcula el porcentaje de polímero disuelto dividiendo los sólidos del sobrenadante entre los sólidos de la disolución alcalina inicial.

Cálculo = (sólidos del sobrenadante/sólidos originales (±3%)) x 100% = % de solubilidad alcalina

55 Determinación de sólidos

Pesar una placa de aluminio vacía (A). Pesar aproximadamente 1 g de muestra hasta 4 cifras decimales (B); llevar a cabo la determinación por triplicado. Transferir las placas al horno durante 1 hora a 105°C seguido por 1 hora a 150°C. Extraer las placas del horno y dejarlas enfriar durante 5 minutos. Posteriormente, pesar las placas (C).

60 Cálculo:

$$((C-A)/(B-A)) \times 100\% = \% \text{ en peso de sólidos}$$

65 A= peso de la placa de aluminio vacía
B= peso de la placa de aluminio vacía + muestra (antes del secado)

C= peso de la placa de aluminio vacía + muestra (tras el secado)

El dispersante de copolímero acrílico tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de menos de 150 nm.

5 Preferiblemente, el dispersante de copolímero acrílico preparado en una polimerización en primera fase, preferiblemente polimerización por emulsión, se neutraliza (parcialmente) haciendo reaccionar el copolímero acrílico que contiene grupos ácido carboxílico y/o grupos sal de carboxilato con una base, preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,4 hasta 2,0, más preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,5 hasta 10 1,5, más preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,75 hasta 1,25, más preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,8 hasta 1,2, incluso más preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,9 hasta 1,1. Por consiguiente, el grado de neutralización del dispersante de copolímero acrílico está preferiblemente en el intervalo de desde el 40 hasta el 200% de la cantidad estequiométrica, más preferiblemente en el intervalo de desde el 50 hasta el 150% de la cantidad estequiométrica, más preferiblemente en el intervalo de desde el 75 hasta el 125% de la cantidad estequiométrica, más preferiblemente en el intervalo de desde el 80 hasta 15 el 120% de la cantidad estequiométrica e incluso más preferiblemente en el intervalo de desde el 90 hasta el 110% de la cantidad estequiométrica. La base que se usa para neutralizar el dispersante de copolímero acrílico puede ser una base orgánica o inorgánica, cuyos ejemplos incluyen aminas orgánicas tales como trietilaminas (por ejemplo, trietilamina, tributilamina), morfolina y alcanolaminas tales como dimetiletanolamina, y bases inorgánicas tales como 20 amoniaco, NaOH, KOH y LiOH. Preferiblemente, la base se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, dimetiletanolamina o una mezcla de los mismos. Lo más preferiblemente la base es amoniaco.

Preferiblemente, la dispersión del dispersante de copolímero acrílico preparado en una polimerización en primera fase, preferiblemente polimerización por emulsión, tiene un índice de acidez de al menos 40 mg de KOH/g de 25 dispersión del dispersante de copolímero acrílico. Más preferiblemente, la dispersión del dispersante de copolímero acrílico tiene un índice de acidez de al menos 50 mg de KOH/g de dispersión del dispersante de copolímero acrílico, más preferiblemente al menos 60 mg de KOH/g de dispersión del dispersante de copolímero acrílico. El índice de acidez de la dispersión del dispersante de copolímero acrílico es preferiblemente de como máximo 100 mg de KOH/g de dispersión del dispersante de copolímero acrílico, más preferiblemente como máximo 80 mg de KOH/g de 30 dispersión del dispersante de copolímero acrílico. Tal como se usa en el presente documento, el índice de acidez se determina según la norma ASTM D1639-90.

El dispersante de copolímero acrílico preparado en una polimerización en primera fase, preferiblemente polimerización por emulsión, tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de al menos 30 kDaltons, 35 más preferiblemente de al menos 40 kDaltons, más preferiblemente al menos 50 kDaltons, más preferiblemente al menos 100 kDaltons, incluso más preferiblemente al menos 150 kDaltons. El peso molecular promedio en peso del dispersante de copolímero acrílico es preferiblemente de como máximo 1000 kDaltons, más preferiblemente como máximo 750 kDaltons, incluso más preferiblemente como máximo 500 kDaltons, incluso más preferiblemente como máximo 400 kDaltons, incluso más preferiblemente como máximo 300 kDaltons y lo más preferiblemente como 40 máximo 250 kDaltons. Tal como se usa en el presente documento, el peso molecular promedio en peso M_w se determina mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) usando un método que es una modificación de las normas ISO/FDIS 13885-1 y DIN 55672:

45 Pesar aproximadamente 32 mg de muestra (recalculado con respecto al 100% de sólidos) en un tubo de cultivo de 10 ml con tapón roscado e incrustación de PTFE. Añadir aproximadamente 8 ml de tetrahidrofurano (THF), al 99,8%, estabilizado con bishidroxitolueno (250 mg por litro) y mezclar regularmente hasta que se disuelva completamente. Por consiguiente, se inyecta 1 μ L en un aparato de SEC que consiste en depósito de eluyente, desgasificador, 50 bomba que suministra un flujo constante y reproducible libre de pulsos (tasa de flujo 1,0 ml/min +/- 0,1%), sistema de inyección sin efectos de memoria (reproducibilidad del 1% o mejor, traspaso de menos del 0,1%), columna(s) (1 x precolumna PLgel 5 μ m de 50x7,5 mm + 3 x columna PLgel 5 μ m mixta de 300x7,5 mm), refractómetro diferencial (volumen de célula < 10 μ l) y estación de datos con software de GPC. El peso molecular se calcula a partir del cromatograma resultante usando normas de poliestireno de M_p 160-10.000.000 Daltons (certificadas por el servicio de normas de polímeros (PSS) del DIN).

55 El dispersante de copolímero acrílico preparado en una polimerización en primera fase, preferiblemente polimerización por emulsión, tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de desde -50°C hasta 150°C.

Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de transición vítrea se determina usando calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 1357. Se investigaron las características térmicas de las muestras bajo 60 una atmósfera de nitrógeno usando un Q2000 DSC de TA Instruments. La muestra de DSC se prepara sellando aproximadamente 5 mg de muestra en una bandeja de aluminio estándar. Se usó indio para la calibración de entalpía y de temperatura del instrumento y se usó una bandeja vacía como referencia. Las transiciones térmicas de las muestras se investigaron con el programa de temperaturas descrito en la tabla a continuación. El primer calentamiento hasta 160°C borró el historial térmico de las muestras y se obtuvieron características térmicas 65 notificadas de la segunda curva de calentamiento.

Programa de temperaturas de DSC

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Rampa de temperatura (°C/min)	Periodo isotérmico (min)
40	-85	20	10
-85	160	10	5
160	-85	20	10
-85	160	10	-

5 El dispersante de copolímero acrílico preparado en una polimerización en primera fase se obtiene mediante la polimerización por radicales libres, preferiblemente polimerización por emulsión, de una composición de monómeros que comprende

10 A) al menos un monómero olefínicamente insaturado funcional de ácido carboxílico, preferiblemente ácido (met)acrílico, más preferiblemente ácido metacrílico; y

10 B) al menos un monómero que contiene al menos un resto acrílico o metacrílico y que es diferente del monómero A); y

15 C) opcionalmente monómeros olefínicamente insaturados distintos de A) y B).

15 El monómero olefínicamente insaturado funcional de ácido carboxílico A) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilato de β -carboxietilo, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, éster monoalquílico de ácido itacónico tal como, por ejemplo, itaconato de monometilo, ácido maleico, anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos; más preferiblemente el
20 monómero olefínicamente insaturado funcional de ácido carboxílico es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico y mezclas de los mismos. Un monómero olefínicamente insaturado funcional de ácido carboxílico A) más preferido es ácido metacrílico y/o ácido acrílico. El monómero olefínicamente insaturado funcional de ácido carboxílico A) más preferido es ácido metacrílico.

25 Monómeros adecuados que contienen al menos un resto acrílico o metacrílico son (met)acrilatos de hidrocarbilo C_{1-20} , opcionalmente combinados con (met)acrilatos que contienen grupos funcionales para conferir reticulabilidad cuando la composición aglutinante acuosa se seca posteriormente. Convenientemente, los (met)acrilatos de hidrocarbilo C_{1-20} son (met)acrilatos de alquilo C_{1-12} , lo más convenientemente (met)acrilatos de alquilo C_{1-10} , por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo C_{1-8} .

30 La polimerización por radicales libres para obtener el dispersante de copolímero acrílico se lleva a cabo usando un iniciador de radicales libres, calentamiento y agitación (sacudida) apropiados. La polimerización es preferiblemente polimerización por emulsión que emplea iniciadores de radicales libres solubles en agua [por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidropéroxido de t-butilo, hidropéroxido de cumeno, persulfatos tales como sales de persulfato de amonio, K y Na; pueden usarse sistemas redox; son útiles combinaciones tales como hidropéroxido de t-butilo, ácido isoascórbico y FeEDTA]; la cantidad de iniciador, o sistema de iniciadores, es generalmente del 0,05 al 3% basado en el peso de monómeros totales cargados. El peso molecular del dispersante de copolímero acrílico puede controlarse mediante el uso de agentes de transferencia de cadena ampliamente conocidos. Los agentes de transferencia de cadena preferidos pueden incluir mercaptanos y halogenuros de alquilo. De manera más preferida,
35 el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo de laurilmercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico, tioglicolato de i-octilo, mercaptoetanol, tetrabromometano o tribromometano. Lo más preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es un mercaptano, seleccionado del grupo de laurilmercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico, tioglicolato de i-octilo y mercaptoetanol.

45 La dispersión acuosa de la presente invención comprende preferiblemente menos del 2% en peso, más preferiblemente menos del 1% en peso, incluso más preferiblemente el 0% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el/los copolímero(s) acrílico(s) de las partículas poliméricas dispersadas, de (co)polímero de acetato de vinilo (parcialmente) hidrolizado.

50 Las partículas copoliméricas acrílicas dispersadas presentes en las dispersiones portadas por agua de la invención se preparan mediante un proceso de polimerización por radicales libres en presencia de un iniciador orgánico soluble en aceite (también denominado en el presente documento proceso de polimerización en suspensión) en un proceso de polimerización en suspensión de una etapa o de múltiples etapas. Más preferiblemente se aplica un proceso de polimerización en suspensión de una etapa, en el que todos los monómeros para preparar las partículas
55 de copolímero acrílico dispersadas están presentes al inicio del proceso de polimerización en suspensión y se obtiene un copolímero acrílico de fase única. La polimerización en suspensión se efectúa preferiblemente a una temperatura de desde 10 hasta 95°C, más preferiblemente desde 25 hasta 95°C.

Por consiguiente, la dispersión acuosa de la presente invención comprende partículas dispersadas de copolímero acrílico que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 μm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 μm , más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm ; y un dispersante de copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina preferiblemente mayor del 50% en peso en una cantidad de preferiblemente desde el 10% hasta el 35% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el/los copolímero(s) acrílico(s) de las partículas poliméricas dispersadas; en la que las partículas dispersadas se obtienen mediante la polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados (al menos una parte de los monómeros etilénicamente insaturados contiene un resto (met)acrílico) en presencia de un iniciador orgánico soluble en aceite y el dispersante de copolímero acrílico. Las partículas dispersadas de copolímero acrílico que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 μm (preferiblemente desde 1 hasta 40 μm , más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm), tienen preferiblemente una solubilidad alcalina menor que la solubilidad alcalina del dispersante de copolímero acrílico. Más preferiblemente la solubilidad alcalina de las partículas dispersadas de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 μm (preferiblemente desde 1 hasta 40 μm , más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm) es menor del 20% en peso, más preferiblemente menor del 10% en peso y más preferiblemente la solubilidad alcalina es menor del 5% en peso.

La dispersión acuosa de la invención así como el proceso para preparar la dispersión acuosa de la invención puede estar y está preferiblemente libre de disolvente no acuoso (es decir disolvente orgánico). Aunque libre de significa habitualmente totalmente libre de, se apreciará que desde un punto de vista práctico, en ocasiones puede ser difícil excluir cantidades muy pequeñas de disolvente no acuoso, que no tendrían ningún efecto material sobre el proceso o la composición, tal como, por ejemplo, cuando se incorpora una cantidad pequeña de aditivo obtenido comercialmente que puede contener cantidades muy pequeñas de disolvente no acuoso.

La temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas dispersadas es preferiblemente mayor de -65°C y menor de 150°C , preferiblemente de al menos -50°C y preferiblemente menor de 135°C e incluso más preferiblemente menor de 125°C , midiéndose la temperatura de transición vítrea tal como se describe en el presente documento.

Las partículas de copolímero acrílico dispersadas presentes en la dispersión acuosa de la presente invención (y obtenidas con el proceso de la presente invención) tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 μm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 μm , más preferiblemente desde 1 hasta 30 μm . El diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) y la distribución de tamaño de partícula (definida como $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$) se analizan usando difracción láser con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer 3000 tal como se describe en la norma ISO 13320 (2009) equipado con un muestreador Hydro LV y agua desmineralizada como dispersante (índice de refracción =1,33). Parámetros de material: un índice de refracción de 1,35, un índice de absorción de 0,60 y una densidad de 1 g/cm^3 . La muestra se mide 3 veces usando ultrasonidos continuos (ajuste al 50%) que tienen un bucle de medición de 30 s usando luz roja (630 nm) y 30 s usando luz azul (470 nm). El resultado promedio se notificará como tamaño de partícula promedio en volumen d50, d10 y d90. d10 se define como el tamaño de partícula para el que el 10 por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor que el d10. d90 se define como el tamaño de partícula para el que el 90 por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor que el d90.

La distribución de tamaño de partícula de las partículas de copolímero acrílico dispersadas es preferiblemente de como máximo 10, midiéndose la distribución de tamaño de partícula tal como se describe en el presente documento. Preferiblemente, las partículas de copolímero acrílico dispersadas útiles para preparar composiciones mate óptimas tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 2 hasta 25 μm , más preferiblemente desde 5 hasta 20 μm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 μm .

Preferiblemente, para preparar composiciones mate con la dispersión acuosa según la invención, la temperatura de transición vítrea T_g del polímero acrílico presente en la dispersión acuosa según la invención es de al menos 50°C , más preferiblemente al menos 60°C , más preferiblemente al menos 75°C y preferiblemente menor de 150°C , más preferiblemente menor de 135°C e incluso más preferiblemente menor de 125°C , midiéndose la temperatura de transición vítrea tal como se describe en el presente documento.

La dispersión de partículas de copolímero acrílico dispersadas de la presente invención es también útil para preparar composiciones que tienen propiedades táctiles mejoradas. Preferiblemente, la distribución de tamaño de partícula $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ de las partículas de copolímero acrílico dispersadas útiles para preparar composiciones que tienen propiedades táctiles mejoradas es de como máximo 3. Preferiblemente, para preparar composiciones que tienen propiedades táctiles con la dispersión acuosa según la invención, la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico presente en la dispersión acuosa según la invención es de como máximo 50°C , preferiblemente como máximo 0°C , más preferiblemente como máximo -20°C y preferiblemente mayor de -65°C , más preferiblemente mayor de -60°C , midiéndose la temperatura de transición vítrea tal como se describe en el presente documento.

65

Preferiblemente, la densidad de las partículas copoliméricas acrílicas dispersadas está en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml, en particular cuando la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico presente en la dispersión acuosa según la invención es de como máximo 50°C, preferiblemente como máximo 0°C, más preferiblemente como máximo -20°C y preferiblemente mayor de -65°C, más preferiblemente mayor de -60°C. Se ha encontrado sorprendentemente que, en particular para copolímeros acrílicos de T_g tan baja, la densidad de las partículas de copolímero acrílico dispersadas en la dispersión acuosa tiene un efecto sustancial sobre la estabilidad en almacenamiento de la dispersión acuosa. En particular, con una densidad de partículas copoliméricas acrílicas de T_g baja dispersadas en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml, puede obtenerse una estabilidad en almacenamiento superior de la dispersión acuosa que comprende las partículas copoliméricas acrílicas de T_g baja dispersadas. La densidad de un copolímero que tiene "n" comonómeros copolimerizados se facilita mediante las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y la densidad de los homopolímeros derivados de cada comonómero (véase CROW Polymer Property Database "Average density of amorphous polymers") según la ecuación:

$$15 \quad \text{Densidad de copolímero} = (W_1 \times \text{densidad}_1) + (W_2 \times \text{densidad}_2) + \dots + (W_n \times \text{densidad}_n).$$

El copolímero acrílico de las partículas dispersadas de copolímero acrílico comprende preferiblemente

- 20 a) desde el 0 hasta el 10% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados potencialmente iónicos;
- b) desde el 0 hasta el 10% en peso de monómeros etilénicamente insaturados no iónicos con un grupo funcional para la reticulación;
- 25 c) desde el 60 hasta el 100% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos distintos de b);
- d) desde el 0 hasta el 20% en peso de un monómero etilénicamente poliinsaturado no iónico distinto de b);

30 en el que la suma de a) a d) es el 100% en peso y las cantidades de a) a d) se facilitan en relación con la cantidad de peso total de los monómeros para preparar el copolímero acrílico de la partícula dispersada (i).

Más preferiblemente, el copolímero acrílico de las partículas dispersadas de copolímero acrílico comprende

- 35 a) desde el 0 hasta el 3% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados potencialmente iónicos;
- b) desde el 0 hasta el 5% en peso de monómeros etilénicamente insaturados no iónicos con un grupo funcional para la reticulación;
- 40 c) desde el 72 hasta el 100% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos distintos de b);
- d) desde el 0 hasta el 20% en peso de un monómero etilénicamente poliinsaturado no iónico distinto de b);

45 en el que la suma de a) a d) es el 100% en peso y las cantidades de a) a d) se facilitan en relación con la cantidad de peso total de los monómeros para preparar el copolímero acrílico de la partícula dispersada.

Incluso más preferiblemente, el copolímero acrílico de las partículas de copolímero acrílico comprende

- 50 a) el 0% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados potencialmente iónicos;
- b) desde el 0 hasta el 3% en peso de monómeros etilénicamente insaturados no iónicos con un grupo funcional para la reticulación;
- 55 c) desde el 77 hasta el 100% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos distintos de b);
- d) desde el 0 hasta el 20% en peso de un monómero etilénicamente poliinsaturado no iónico distinto de b);

60 en el que la suma de a) a d) es el 100% en peso y las cantidades de a) a d) se facilitan en relación con la cantidad de peso total de los monómeros para preparar el copolímero acrílico de la partícula dispersada.

Tal como se usa en el presente documento, monómero potencialmente iónico significa un monómero que en las condiciones relevantes puede convertirse en un monómero iónico mediante neutralización. Los monómeros etilénicamente monoinsaturados potencialmente iónicos a) consisten de manera ventajosa esencialmente en al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado. Ácidos más preferidos tienen un grupo etilénico y uno o dos grupos carboxilo. Lo más preferiblemente, el/los ácido(s) se seleccionan del grupo que consiste en: ácido acrílico (y

oligómeros del mismo), acrilato de beta-carboxietilo, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. Monómeros etilénicamente insaturados monoinsaturados potencialmente iónicos preferidos a) son ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

- 5 El copolímero acrílico de las partículas dispersadas puede comprender monómeros etilénicamente insaturados no iónicos b) con un grupo funcional para la reticulación cuando la composición de recubrimiento acuosa se seca posteriormente. Preferiblemente, los grupos funcionales para conferir reticulabilidad se seleccionan del grupo que consiste en grupos epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, cetona y/o silano. Los monómeros b) con grupos funcionales para conferir reticulabilidad se seleccionan preferiblemente de (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, acroleína, metacroleína y metilvinilcetona, los acetoacetoxiésteres de (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de acetoacetoxietilo, y amidas que contienen ceto tales como diacetonaacrilamida. El grupo funcional para proporcionar reticulabilidad es lo más preferiblemente un grupo cetona. En el caso de que el copolímero acrílico comprenda monómero(s) b) con grupos funcionales para conferir reticulabilidad, la composición de recubrimiento que comprende la dispersión acuosa de la presente invención se combina preferiblemente con un agente de reticulación (es decir de modo que la reticulación tiene lugar, por ejemplo, tras la formación de un recubrimiento a partir de la misma). Por ejemplo, se usan monómero(s) con grupos funcionales hidroxilo para conferir reticulabilidad en combinación con, por ejemplo, un poliisocianato como agente de reticulación. Se usan monómero(s) con grupos funcionales para conferir reticulabilidad que comprenden grupos funcionales cetona y/o aldehído en combinación con, por ejemplo, una poliamina o una polihidrazida como agente de reticulación. Un ejemplo de una poliamina adecuada es isoforonadiamina. Ejemplos de polihidrazidas adecuadas son dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico y dihidrazida de ácido tereftálico. Una polihidrazida preferida es dihidrazida de ácido adípico. Una combinación preferida de agente de reticulación y grupo funcional para conferir reticulabilidad cuando la composición de recubrimiento se seca posteriormente es la combinación de ácido adípico dihidrazida como agente de reticulación y al menos un grupo cetona presente en el monómero b) con grupos funcionales para conferir reticulabilidad. La diacetonaacrilamida (DAAM) es un monómero preferido con grupos funcionales cetona para su uso en combinación con dihidrazida de ácido adípico.

- 30 El copolímero acrílico de las partículas dispersadas comprende monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos distintos de b). Los monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos c) preferiblemente no son etileno, propileno, butileno o isopreno. Preferiblemente, los monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos c) se seleccionan del grupo que consiste en acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, itaconatos, acrilamidas, arilalquilenos y cualquier mezcla de los mismos. Los monómeros de arilalquileno preferidos comprenden estireno (opcionalmente hidrocarbosustituido) y convenientemente el hidrocarbo opcional puede ser hidrocarbilo C₁₋₁₀, más convenientemente alquilo C₁₋₄. Los monómeros de arilalquileno adecuados se seleccionan de: estireno, α-metilestireno, viniltolueno, t-butilestireno, di-metilestireno y/o mezclas de los mismos, especialmente estireno. Más preferiblemente, los monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos c) se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente el acrilato o metacrilato comprende hidrocarbo(met)acrilato(s) y convenientemente el resto hidrocarbo puede ser hidrocarbilo C₁₋₂₀, más convenientemente alquilo C₁₋₁₂, lo más convenientemente alquilo C₁₋₈. El/Los (met)acrilato(s) adecuado(s) puede(n) seleccionarse de: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de 4-metil-2-pentilo, (met)acrilato de 2-metilbutilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo y/o mezclas de los mismos. Los monómeros etilénicamente insaturados c) contienen preferiblemente uno o más (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈, más preferiblemente los monómeros etilénicamente insaturados c) son uno o más (met)acrilatos de alquilo C₁₋₈. Ejemplos muy adecuados con (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de sec-butilo y (met)acrilato de n-butilo.

- 50 El copolímero acrílico de las partículas dispersadas puede comprender monómeros etilénicamente poliinsaturados no iónicos d) distintos de b). Monómeros etilénicamente poliinsaturados no iónicos d) preferidos son metacrilato de alilo y/o diacrilato de poli(propilenglicol), preferiblemente diacrilato de dipropilenglicol. En particular, en el caso de que la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas dispersadas sea de como máximo 50°C, más en particular como máximo 0°C, más en particular como máximo -20°C y en particular mayor de -65°C, más en particular mayor de -60°C, el copolímero acrílico de las partículas dispersadas comprende preferiblemente monómeros etilénicamente poliinsaturados no iónicos d).

- 60 La dispersión acuosa de la presente invención comprende productos de descomposición de un iniciador orgánico soluble en aceite que se obtienen mediante la polimerización por radicales libres de los monómeros etilénicamente insaturados (al menos una parte de los monómeros etilénicamente insaturados contiene resto (met)acrílico) en presencia del iniciador orgánico soluble en aceite y el dispersante de copolímero acrílico. La dispersión acuosa de la presente invención comprende opcionalmente iniciador orgánico soluble en aceite no descompuesto. La presencia de al menos una cantidad detectable de productos de descomposición de iniciador orgánico soluble en aceite y opcionalmente de iniciador orgánico soluble en aceite en las dispersiones de la presente invención es una indicación de que las partículas de copolímero acrílico dispersadas de la dispersión acuosa se preparan mediante polimerización en suspensión. Por soluble en aceite quiere decirse que el iniciador orgánico es suficientemente soluble en la fase de aceite dispersada que produce que el polímero acrílico inicie la polimerización en suspensión.

Tal como se usa en el presente documento, un iniciador soluble en agua tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g por l agua a 20°C. Por tanto, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio y persulfato de potasio no deben considerarse iniciadores solubles en aceite en la presente invención. Los iniciadores orgánicos solubles en aceite preferidos pueden disolverse sustancialmente de manera completa en hexano en condiciones estándar. Ejemplos de iniciadores orgánicos solubles en aceite adecuados pertenecen a las clases de peróxido orgánico, compuestos diazoicos, perésteres, policarbonatos, tales como, por ejemplo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ADVN), peróxido de di-benzoilo (BPO), peróxido de di-lauroilo (LPO), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y/o 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2-etil-hexanoato de terc-butilo, 2-etilhexanoato de terc-amilo. El ejemplo más preferido de iniciador orgánico soluble en aceite para la presente invención es peróxido de di-lauroilo (LPO). Productos de descomposición típicos para peróxido de di-lauroilo son dióxido de carbono, undecano, docosano y decanoato de undecilo. Normalmente se usa desde el 0,01 hasta el 2% en peso, preferiblemente desde el 0,02 hasta el 1% en peso de iniciador orgánico soluble en aceite (en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el/los copolímero(s) acrílico(s) de las partículas poliméricas dispersadas) en el proceso de polimerización por radicales libres para preparar la dispersión acuosa de la presente invención.

Como referencia, la presente invención se refiere además a un proceso para preparar la dispersión acuosa tal como se describió anteriormente, comprendiendo el proceso las etapas de:

- 20 A. preparar el dispersante de copolímero acrílico tal como se definió anteriormente mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- i) preparar una dispersión de copolímero acrílico mediante la polimerización por emulsión de ácido (met)acrílico en presencia de un iniciador soluble en agua y al menos otro monómero que contiene al menos un resto acrílico o metacrílico para obtener una dispersión de copolímero acrílico que contiene grupos ácido carboxílico y/o grupos sal de carboxilato;
- 25 ii) preferiblemente filtrar la dispersión obtenida en la etapa i) a través de un filtro de 75 micras con el fin de reducir la presencia de sedimento;
- 30 iii) preparar un copolímero acrílico neutralizado (parcialmente) neutralizando el copolímero acrílico que contiene grupos ácido carboxílico y/o grupos sal de carboxilato haciendo reaccionar el copolímero acrílico que contiene grupos ácido carboxílico y/o grupos sal de carboxilato con una base preferiblemente en una cantidad estequiométrica de desde 0,4 hasta 2,0;
- 35 B. preparar las partículas dispersadas de copolímero acrílico tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- 40 iv) disolver al menos una parte del copolímero acrílico neutralizado (parcialmente) en agua para obtener una disolución iv);
- v) mezclar monómeros etilénicamente insaturados (al menos una parte de los monómeros etilénicamente insaturados contiene resto (met)acrílico) con iniciador orgánico soluble en aceite para obtener una disolución v) de iniciador orgánico soluble en aceite;
- 45 vi) transferir la disolución v) a la disolución iv) para obtener la composición vi);
- vii) mezclar la composición vi) de modo que el copolímero acrílico neutralizado (parcialmente), el iniciador orgánico soluble en aceite y los monómeros etilénicamente insaturados usados para preparar las partículas dispersadas de copolímero acrílico i);
- 50 viii) efectuar una polimerización por radicales libres en la composición vii) aumentando la temperatura hasta desde 25 hasta 95°C a presión atmosférica hasta que se haya completado sustancialmente la polimerización.

55 Preferiblemente, la cantidad total de sólidos en la dispersión es de desde el 15% en peso hasta el 65% en peso, más preferiblemente desde el 30 hasta el 65% en peso.

60 La presente invención se refiere además al uso de la dispersión acuosa tal como se describió anteriormente como agente mateante en una composición de recubrimiento acuosa que comprende un polímero de látex para obtener un recubrimiento mate opcionalmente con propiedades táctiles o al uso de la dispersión acuosa tal como se describió anteriormente como látex para una composición de recubrimiento acuosa para obtener un recubrimiento mate opcionalmente con propiedades táctiles. En particular, en el caso de que la temperatura de transición vítrea de las partículas dispersadas del copolímero acrílico sea mayor de 30°C, la composición de recubrimiento acuosa comprende preferiblemente además un polímero de látex (segundo polímero como aglutinante). Un recubrimiento mate tiene preferiblemente < 40, más preferiblemente < 20, incluso más preferiblemente < 15, incluso más

preferiblemente < 10 unidades de brillo a 60 grados. La composición de recubrimiento acuosa puede comprender además otros componentes como aditivos y/o agentes auxiliares, tales como coalescentes, agentes de nivelación, ceras, espesantes, estabilizadores térmicos, absorbedores de UV, antioxidantes y cargas.

5 La presente invención se refiere también al uso de la dispersión acuosa tal como se describió anteriormente, siendo la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas dispersadas de como máximo 50°C, preferiblemente como máximo 0°C, más preferiblemente como máximo -20°C y preferiblemente mayor de -65°C, más preferiblemente mayor de -60°C, para obtener un recubrimiento mate (en particular < 40 unidades de brillo a 60 grados) con propiedades táctiles cuando se aplica a un sustrato o como modificador del tacto en la composición de
10 recubrimiento acuosa que comprende un látex polímero. En esta realización de la presente invención, la densidad de las partículas poliméricas acrílicas dispersadas es preferiblemente de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml. La densidad se mide a 20°C y presión atmosférica y se mide como relación peso/volumen, es decir pesando un volumen especificado.

15 La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento acuosa que comprende la dispersión acuosa de la presente invención. La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento acuosa que comprende una combinación de al menos una primera dispersión acuosa de partículas dispersadas de copolímero acrílico (primer polímero) tal como se describió anteriormente (dispersión A) y una segunda dispersión acuosa (dispersión B), dispersión B que comprende partículas poliméricas dispersadas de un polímero de látex
20 (segundo polímero) y dispersión B que forma una película que tiene alto brillo (> 60 unidades de brillo a 60 grados). El polímero de látex es preferiblemente un polímero de vinilo, un poliuretano, un polímero alquídico, cualquier combinación de los mismos o cualquier mezcla de los mismos. Las partículas del segundo polímero (dispersión B) tiene preferiblemente un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d_{50}) de menos de 1 μm (micra) y preferiblemente al menos el 90% de las partículas en peso de la cantidad total de las partículas del segundo
25 polímero tiene un tamaño menor de 500 nm (nanómetros), preferiblemente menor de 200 nm, más preferiblemente menor de 150 nm.

La composición de recubrimiento acuosa de la invención tal como se describió anteriormente puede aplicarse a un sustrato para formar un recubrimiento mate (en particular < 40 unidades de brillo a 60 grados). En el caso de que la
30 composición de recubrimiento comprenda también una dispersión B tal como se describió anteriormente, la relación en peso - calculada sobre polímeros sólidos - del primer polímero con respecto al segundo polímero es preferiblemente de desde 1/99 hasta 30/70 (preferiblemente de 5/95 a 15/85) y la cantidad de partículas de polímero acrílico dispersadas es preferiblemente de desde el 25 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 25 hasta el 45% en peso (en relación con la cantidad total de sólidos en la composición de recubrimiento acuosa). Por
35 consiguiente, la presente invención se refiere también a un recubrimiento obtenido (i) aplicando a un sustrato una composición de recubrimiento acuosa tal como se describió anteriormente, estando presentes las partículas dispersadas de copolímero acrílico preferiblemente en una cantidad de desde el 25 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 25 hasta el 45% en peso (en relación con la cantidad total de sólidos en la composición de recubrimiento acuosa), y (ii) secando la composición de recubrimiento acuosa para obtener un recubrimiento mate.

40 La composición de recubrimiento acuosa de la invención también puede aplicarse a un sustrato para formar un recubrimiento que tenga propiedades táctiles. Sorprendentemente, se ha encontrado que el control de los valores de mate solo es generalmente insuficiente para producir recubrimientos que tengan buenas propiedades táctiles. Por tanto, por ejemplo, no todos los recubrimientos mate de la técnica anterior presentarán necesariamente buenas
45 propiedades táctiles ya que otros factores también son importantes. Se cree que la percepción de la tactilidad surge de una interacción compleja entre diversas propiedades superficiales tales como fricción superficial, módulo de polímero, humedad, rugosidad (se refiere a mate o brillo), calidez (por ejemplo, medida mediante difusividad térmica) y/o dureza (por ejemplo, medida mediante dureza Shore). En esta realización de la invención, la composición de recubrimiento acuosa comprende una dispersión acuosa que comprende partículas de polímero acrílico dispersadas
50 que tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml; y la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas dispersadas presentes en la dispersión acuosa es preferiblemente de como máximo 50°C, más preferiblemente como máximo 0°C, más preferiblemente como máximo -20°C y preferiblemente mayor de -65°C, más preferiblemente mayor de -60°C. En el caso en el que la composición de recubrimiento comprenda también una dispersión B tal como se describió anteriormente, el segundo polímero es
55 preferiblemente un poliuretano, siendo la relación en peso - calculado sobre polímeros sólidos - del primer polímero con respecto al segundo polímero de desde 10/90 hasta 50 /50, y pudiendo comprender además la composición de recubrimiento acuosa un segundo polímero de látex (tercer polímero como aglutinante) en una cantidad desde el 0 hasta el 30% en peso (en relación con la cantidad total de primer, segundo y tercer polímero). La presente invención se refiere además a un recubrimiento obtenido (i) aplicando a un sustrato una composición de recubrimiento acuosa
60 tal como se describió anteriormente, siendo la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas dispersadas de como máximo 50°C, preferiblemente como máximo 0°C, más preferiblemente como máximo -20°C y preferiblemente mayor de -65°C, más preferiblemente mayor de -60°C, siendo la densidad de las partículas poliméricas acrílicas dispersadas preferiblemente de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml y (ii) secando la composición de recubrimiento acuosa para obtener un recubrimiento que tiene propiedades táctiles.

65

La composición de recubrimiento acuosa según la presente invención puede comprender además al menos un agente mateante inorgánico adicional (que puede ser sólido y/o una cera líquida) en una cantidad de no más del 10% en peso del polímero total presente en la composición; y formando la composición de recubrimiento un recubrimiento mate (en particular < 40, preferiblemente < 20, más preferiblemente < 10 unidades de brillo a 60 grados) cuando se aplica a un sustrato.

La composición de recubrimiento acuosa de la invención puede aplicarse a una variedad de sustratos incluyendo madera, cartón, metal, piedra, hormigón, vidrio, fibras, cuero (artificial), papel, plástico, espuma, tejidos, películas (de laminación) y similares, mediante cualquier método convencional incluyendo cepillado, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización, y similares. La composición de recubrimiento de la invención también puede usarse para recubrir las superficies interiores y/o exteriores de artículos tridimensionales. El medio portador puede eliminarse mediante secado natural o secado acelerado (aplicando calor) para formar un recubrimiento.

La presente invención se refiere además al uso de un copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina mayor del 50% en peso como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 µm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 µm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 µm, dispersión que es estable en almacenamiento o semiestable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana. En una realización preferida, el copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina mayor del 50% en peso se usa como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 2 hasta 25 µm, más preferiblemente desde 5 hasta 20 µm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 µm, dispersión que es estable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana.

La presente invención se refiere además al uso de un copolímero acrílico que está neutralizado (parcialmente) y tiene

(a) un índice de acidez de al menos 40 mg de KOH/g de copolímero (determinado según la norma ASTM D1639-90),

(b) un peso molecular promedio en peso de al menos 30000 Daltons (determinado mediante cromatografía de permeación en gel GPC de triple detección usando una mezcla de agua que contiene NaCl 0,15 molar y tris(hidroximetil)aminometano 0,08 molar como eluyente), y

(c) una temperatura de transición vítrea de desde -50°C hasta 150°C (determinada usando calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 1357),

como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 µm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 µm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 µm, dispersión que es estable en almacenamiento o semiestable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana. En una realización preferida, el copolímero acrílico que está neutralizado (parcialmente) y tiene un índice de acidez, peso molecular promedio en peso y temperatura de transición vítrea tal como se definieron anteriormente en el presente documento se usa como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 2 hasta 25 µm, más preferiblemente desde 5 hasta 20 µm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 µm, dispersión que es estable en almacenamiento en condiciones estándar durante al menos una semana.

La presente invención se ilustra ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes, porcentajes y relaciones son en una base en peso.

MÉTODOS DE PRUEBA Y MEDICIONES

A menos que se indique lo contrario, todas las pruebas en el presente documento se llevan a cabo en condiciones estándar tal como se define también en el presente documento.

Análisis de brillo

El brillo se determina colando un recubrimiento con grosor de película seca de 15 micras sobre una tarjeta de opacidad LENETA 2C y determinando el brillo usando un analizador de brillo BYK-Gardner micro TRI. El brillo se determina según la norma DIN67530 y se notifica en unidades de brillo con ángulos de 20, 60 y 85°.

Abreviaturas usadas

DM designa agua desmineralizada

Disp. designa dispersante acrílico

SDT designa ditionito de sodio

Am designa amoniaco (al 25% en peso)

- TM designa monómeros totales
 BA designa acrilato de n-butilo
 EA designa acrilato de etilo
 MAA designa ácido metacrílico
 5 MMA designa metacrilato de metilo
 BMA designa metacrilato de n-butilo
 St designa estireno
 DPGDA designa diacrilato de dipropilenglicol
 SDT designa ditionito de sodio
 10 LMKT designa dodecilmercaptano
 3-MPA designa ácido 3-mercaptopropiónico
 SLES designa lauriletersulfato de sodio (al 30% en peso)
 APS designa persulfato de sodio
 LPO designa peróxido de di-lauróilo
 15 Mw designa peso molecular promedio en peso determinado tal como se describió anteriormente.
 Tg designa temperatura de transición vítrea calculada según la ecuación Flory-Fox o medida según DSC tal como se describió anteriormente.
 SA designa cantidad estequiométrica

20 Preparación de dispersantes de copolímero acrílico (i)

En un reactor esférico de 3 bocas de vidrio de 2 litros equipado con entrada de nitrógeno, Pt100, enfriamiento de escape y agitador se cargan los componentes '1', '2' y '3' (véanse las tablas a continuación) en el reactor. Por consiguiente, el agitador, la purga de nitrógeno y el enfriamiento iniciaron un contenido de reactor calentado hasta 25 82°C.

Los componentes '4' a '11' se cargan en el recipiente de alimentación y se preparó una alimentación emulsionada estable. Tras alcanzar la temperatura de reactor de 82°C, la alimentación se carga en el reactor a lo largo de un periodo de 90 minutos. Directamente tras completarse la alimentación se alimenta una disolución de '12' en '13' al reactor en 30 minutos seguido por 30 minutos de 80 a 82°C. Después, la dispersión obtenida se enfría y se filtra a través de un filtro de 75 micras. Los datos y resultados se notifican en la tabla 1 (n.d. significa no determinado).

Tabla 1. Preparación de dispersante

Etiqueta		Disp. 1	Disp. 2	Disp. 3	Disp. 4	Disp. 5	Disp. 6
'1'	DM	797,87	793,19	793,19	793,19	793,19	793,19
'2'	SLES	7,22	7,22	7,22	7,22	7,22	7,22
'3'	APS	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11
'4'	BMA	524,00	524,00	---	644,60	586,20	469,40
'5'	EA	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
'6'	BA	---	---	54,50	---	---	---
'7'	MMA	---	---	469,50	---	---	---
'8'	MAA	179,00	179,00	179,00	58,40	116,80	233,60
'9'	LMKT	1,56	6,24	1,56	1,56	1,56	1,56
'10'	SLES	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00
'11'	DM	345,00	345,00	345,00	345,00	345,00	345,00
'12'	APS	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
'13'	DM	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00
		-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total		2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00
Formación de película		No	No	No	Límite	No	No
Sólidos [% en peso]		39,6	40,0	40,2	40,1	39,8	39,9
pH		2,5	2,5	2,7	2,4	2,6	2,6
Viscosidad a 25°C [mPa.s]		16	20	22	20	18	17

Etiqueta	Disp. 1	Disp. 2	Disp. 3	Disp. 4	Disp. 5	Disp. 6
Solubilidad alcalina [% en peso disuelto]	72,1	n.d.	100	3,3	n.d.	88,0
Punto central de T _g - DSC [°C]	85	87	115	49	61	97
M _w (indicación) [kDa]	150	40	150	150	150	150
Índice de acidez – teor. [mg de KOH/g de dispersión de disp.]	58,4	58,4	58,4	19,1	38,1	76,2

Por consiguiente, los dispersantes 1 a 6 se aplicaron como estabilizador en una preparación de dispersión a base de agua de siguiente fase para obtener dispersiones de copolímero acrílico de tamaño micrométrico.

- 5 La solubilidad alcalina de los dispersantes 1, 3, 4 y 6 se determina tal como se describió anteriormente.

Tabla 2. Datos de solubilidad alcalina de los diversos dispersantes

	Disp. 1	Disp. 3	Disp. 4	Disp. 6
Antes de centrifugar				
Aspecto	Translúcido	Transparente	Blanco	Turbio
Sólidos [% en peso]	2,98	3,02	3,03	3,01
pH (inicial)/pH corregido	8,95	7,95/8,77	9,49	8,72
Tras centrifugar				
Aspecto	Transparente	Transparente	Transparente	Transparente
Sólidos [% en peso] del sobrenadante	2,15	3,02	0,10	2,65
pH	8,82	8,65	9,40	8,58
Solubilidad alcalina final [%]	72,1	100	3,3	88,0

10 Ejemplos 1 - 6: Preparación de dispersiones de copolímero acrílico de tamaño micrométrico

En un reactor esférico de 3 bocas de vidrio de 2 litros equipado con entrada de nitrógeno, Pt100, enfriamiento de escape y agitador se cargan los componentes '1' y '2' (véanse las tablas a continuación) en el reactor. Después se añade '3' y se calienta el contenido del reactor hasta 60°C. Tras alcanzar 60°C se añade '4' al reactor y se calienta el contenido hasta 80-85°C. Esta temperatura se mantiene durante 30 minutos para permitir que se disuelva el dispersante.

Después se enfría el contenido del reactor hasta temperatura ambiente.

- 20 Los componentes '5', '6' y '7' se cargan en un tanque de alimentación y se mezclan hasta que '7' se ha disuelto completamente.

Por consiguiente, el contenido del tanque de alimentación de monómero se transfiere a una velocidad de agitador fija al reactor a lo largo de un periodo de 45-60 minutos. Tras haberse transferido el monómero, se enjuaga el recipiente de alimentación con '8' y se mantiene la dispersión mantenida a la velocidad de agitador fija durante un periodo de 30 minutos. Después se calienta el reactor hasta 40°C y se añade la disolución de '9' en '10' al reactor. Esto desencadenará el inicio de la polimerización y la temperatura aumentará hasta 70-90°C. Tras haber obtenido una temperatura pico, se nivela la temperatura a 80°C durante 60 minutos. Tras este mantenimiento, se añade una disolución de '11' en '12' al reactor y se mantiene a 80°C durante otros 60 minutos. Después se enfría la dispersión final, se descarga y se especifica y se determina el brillo del recubrimiento.

Con el fin de beneficiarse de la actividad dispersante del dispersante de copolímero acrílico preparado, se investigó como impactó el grado de neutralización en el procesamiento y el control del tamaño de partícula. Para estudiar esto, se alteró el grado de neutralización cambiando el nivel de amoníaco ('3' y '4') aplicado.

- 35 Los datos y resultados se notifican en la tabla a continuación.

Tabla 3. Impacto de la neutralización del dispersante sobre las características de la dispersión

Etiqueta		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
'1'	DM	455,92	455,92	455,92	455,92	455,92	455,92
'2'	Disp. 1	239,96	239,96	239,96	239,96	239,96	239,96
'3'	Am	4,23	6,34	8,44	10,91	13,09	15,27
'4'	Am	4,23	6,34	8,44	10,91	13,09	15,27
'5'	BA	345,54	345,54	345,54	345,54	345,54	345,54
'6'	DPGDA	38,39	38,39	38,39	38,39	38,39	38,39
'7'	LPO	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
'8'	DM	60,65	56,73	52,53	47,59	43,23	38,87
'9'	SDT	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
'10'	DM	59,99	59,99	59,99	59,99	59,99	59,99
'11'	APS	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
'12'	DM	35,99	35,99	35,99	35,99	35,99	35,99
		-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total		1250,00	1250,00	1250,00	1250,00	1250,00	1250,00
Velocidad de agitador [rpm]		450	450	450	450	450	450
Grado de neutralización [SA]		0,5	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75
Dispersante sobre TM [% en peso]		25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Tg calculada [°C]		-38	-38	-38	-38	-38	-38
Índice de acidez - teor. [mg de KOH/g]		11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Aspecto		Dispersión blanca					
Estabilidad en almacenamiento		Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Sólidos [% en peso]		37,8	38,5	38,3	38,4	38,2	38,5
pH		7,0	7,3	7,7	8,1	8,4	8,7
Viscosidad a 25°C [mPa.s]		173	380	190	3620	41000	52000
d50 [micras]		20,9	7,9	3,8	2,7	2,9	2,7
Intervalo (d90-d10)/d50		12,3	2,9	1,7	1,5	5,6	7,2
Película seca de 15 µm / tarjeta LENETA							
Brillo a 20° [GU]		0,5	0,2	0,3	1,2	1,7	1,7
Brillo a 60° [GU]		5,0	2,8	3,4	10,7	13,9	15,6
Brillo a 85° [GU]		6,4	8,7	25,1	53,0	28,6	40,1

Ejemplos 7-10 y ejemplos comparativos A-B

5 Se repitió el ejemplo 3 pero con los dispersantes 2-6 tal como se describió anteriormente, que se neutralizaron con un grado de neutralización de 1,0 SA. Estos dispersantes se evaluaron en cuanto al rendimiento de estabilización y las características de tamaño de partícula finales. Los datos y resultados se notifican en la tabla a continuación.

ES 2 776 903 T3

Tabla 4. Efecto de las modificaciones de dispersante sobre las características de dispersión de polímero de Tg baja final

Etiqueta		Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. 10
'1'	DM	455,92	455,92	455,92	455,92	455,92	455,92
'2'	Disp. 1	239,96	---	---	---	---	---
	Disp. 2	---	239,96	---	---	---	---
	Disp. 3	---	---	239,96	---	---	---
	Disp. 4	---	---	---	239,96	---	---
	Disp. 5	---	---	---	---	239,96	---
	Disp. 6	---	---	---	---	---	239,96
'3'	Am	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44
'4'	Am	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44
'5'	BA	345,54	345,54	345,54	345,54	345,54	345,54
'6'	DPGDA	38,39	38,39	38,39	38,39	38,39	38,39
'7'	LPO	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
'8'	DM	52,53	52,53	52,53	52,53	52,53	52,53
'9'	SDT	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
'10'	DM	59,99	59,99	59,99	59,99	59,99	59,99
'11'	APS	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
'12'	DM	35,99	35,99	35,99	35,99	35,99	35,99
		-----	-----	-----	-----	-----	-----
Total		1250,00	1250,00	1250,00	1250,00	1250,00	1250,00
Velocidad de agitador [rpm]		450	350	350	350	350	650
Dispersante sobre TM [% en peso]		25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Tg de polímero calculada [°C]		-38	-38	-38	-38	-38	-38
Tg de dispersante - DSC [°C]		85	87	115	49	61	97
Índice de acidez - teor. [mg de KOH/g]		11,2	11,2	11,2	3,7	7,3	14,6
Aspecto		Dispersión blanca	Dispersión blanca	Dispersión blanca	Perlas formadas	Flocula tras el procesamiento	Dispersión blanca
Estabilidad almacenamiento en		Buena	Buena	Buena	xxx	xxx	Buena
Sólidos [% en peso]		38,3	34,8	32,3	xxx	xxx	310
pH		7,7	8,7	7,7	xxx	xxx	8,0
Viscosidad a 25°C [mPa.s]		190	33	580	xxx	xxx	935
d50 [micras]		3,8	6,2	1,0	113	xxx	2,1
Intervalo (d90-d10)/d50		1,7	7,9	1,1	1,4	xxx	2,3
Película seca de 15µm / tarjeta LENETA							
Brillo a 20° [GU]		0,3	0,4	0,6	xxx	xxx	0,7

ES 2 776 903 T3

Etiqueta	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. 10
Brillo a 60° [GU]	3,4	3,9	13,9	xxx	xxx	7,6
Brillo a 85° [GU]	24,9	14,6	76,7	xxx	xxx	39,9

Experimentos comparativos C y D

5 Se estudió el efecto de la hidrofiliidad del iniciador de radicales libres aplicado usando persulfato de amonio (APS) e hidroperóxido de terc-butilo (t-BHPO) como iniciadores de radicales libres. Los datos y resultados se notifican en la tabla 5.

Tabla 5.

Etiqueta		Exp. comp. C	Exp. comp. D
'1'	DM	373,73	372,85
'2'	Disp. 1	173,27	173,27
'3'	Am	8,19	8,19
'4'	Am	8,19	8,19
'5'	BA	249,51	249,51
'6'	DPGDA	27,72	27,72
'7a'	APS	2,08	---
'7b'	t-BHPO (70%)	---	2,96
'7c'	t-BPEH	---	---
'7d'	MBPO (72,5%)	---	---
'7e'	AMBN	---	---
'8'	DM	86,63	86,63
'9'	SDT	0,69	0,69
'10'	DM	43,32	43,32
'11'	APS	0,69	0,69
'12'	DM	25,99	25,99
		-----	-----
Total		1000,00	1000,00
Velocidad de agitador [rpm]		350	350
Dispersante sobre TM [% en peso]		25,0	25,0
Tg calculada [°C]		-38	-38
Aspecto		Coagulado tras el procesamiento	Coagulado tras el procesamiento
d50 [µm]			
Intervalo (d90-d10)/d50			
pH			
Estabilidad en almacenamiento			
Sólidos [% en peso]			
Viscosidad [mPa.s]			
Película seca de 15 µm / tarjeta LNETA			
Brillo a 20° [GU]			
Brillo a 60° [GU]			
Brillo a 85° [GU]			

A partir de los resultados queda claro que APS y t-BHPO tienen un impacto negativo sobre la estabilidad de la dispersión.

Ejemplos 11-15

5 El dispersante copolimérico acrílico 1 se usa en cantidades diferentes y para una composición de polímero diferente. Los datos y resultados se notifican en la tabla 6. Como puede verse, la concentración de dispersante polimérico aplicada permite alterar/controlar el tamaño de partícula.

10 Tabla 6

Etiqueta		Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
'1'	DM	585,86	639,90	585,86	431,02	573,72
'2'	Disp. 1	201,52	151,14	201,52	171,72	151,14
'3'	Am	7,33	5,49	7,33	6,23	5,50
'4'	Am	7,33	5,49	7,33	6,23	5,50
'5a'	MMA	322,43	322,43	---	---	---
'5b'	BMA	---	---	290,18	329,01	290,19
'6'	DPGDA	---	---	32,24	36,55	32,24
'7'	LPO	2,42	2,42	2,42	1,83	2,42
'8'	DM	41,51	41,51	41,51	247,01	148,19
'9'	APS	0,81	0,81	0,81	0,92	0,81
'10'	DM	80,79	80,79	80,79	17,47	40,30
		-----	-----	-----	-----	-----
Total		1250,00	1250,00	1250,00	1250,00	1250,00
Velocidad de agitador [rpm]		350	300	350	250	250
Dispersante sobre TM [% en peso]		25,0	18,75	25,0	15,8	15,8
Tg calculada [°C]		105	105	28	28	28
Aspecto		Dispersión blanca				
Estabilidad en almacenamiento		Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
d50 [µm]		9,2	20,7	12,1	17,7	33,0
Intervalo (d90-d10)/d50		2,1	2,1	1,9	1,8	1,8
pH		7,9	8,2	8,0	8,4	8,4
Sólidos [% en peso]		32,5	30,0	32,1	34,2	30,6
Viscosidad [mPa.s]		850	300	90	50	25
Película seca de 15µm / tarjeta LENETA						
Brillo a 20° [GU]		2,4	1,3	0,3	1,4	1,3
Brillo a 60° [GU]		7,6	3,8	2,3	3,2	3,6
Brillo a 85° [GU]		2,4	0,8	1,9	1,3	1,8

Los resultados muestran claramente el impacto de la concentración de dispersante sobre el tamaño de partícula. El dispersante es universal en el sentido de que pueden obtenerse tendencias de tamaño de partícula similares con composiciones de fases poliméricas diferentes.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una dispersión acuosa que comprende partículas dispersadas de un copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 µm (micras), en la que la dispersión acuosa comprende además
- 10 (i) un dispersante de copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina mayor del 50% en peso, y estando presente en la dispersión en una cantidad de desde el 10 hasta el 35% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el copolímero acrílico de las partículas poliméricas dispersadas; y
- (ii) productos de descomposición de un iniciador orgánico soluble en aceite,
- 15 determinándose el diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen y la solubilidad alcalina según los métodos descritos en esta memoria descriptiva.
- 2.- Una dispersión acuosa según la reivindicación 1, en la que el dispersante de copolímero acrílico está neutralizado (parcialmente) y tiene
- 20 (a) un índice de acidez de al menos 40 mg de KOH/g de dispersión de dispersante de copolímero acrílico,
- (b) un peso molecular promedio en peso de al menos 30000 Daltons, y
- (c) una temperatura de transición vítrea de desde -50°C hasta 150°C,
- 25 determinándose el índice de acidez, el peso molecular promedio en peso y la temperatura de transición vítrea según los métodos descritos en esta memoria descriptiva.
- 3.- Una dispersión acuosa según la reivindicación 1 o 2, en la que la solubilidad alcalina del dispersante de copolímero acrílico es mayor del 70% en peso.
- 30 4.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la solubilidad alcalina del dispersante de copolímero acrílico es de como máximo el 90% en peso.
- 35 5.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el índice de acidez de la dispersión del dispersante de copolímero acrílico es de al menos 50 mg de KOH/g de dispersión de dispersante de copolímero acrílico y de como máximo 100 mg de KOH/g de dispersión de dispersante de copolímero acrílico.
- 40 6.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el peso molecular promedio en peso del dispersante de copolímero acrílico es de al menos 50000 Daltons y como máximo 1000000 Daltons.
- 7.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grado de neutralización del dispersante de copolímero acrílico está en el intervalo de desde el 80 hasta el 120% de la cantidad estequiométrica.
- 45 8.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la dispersión es estable en almacenamiento o semiestable en almacenamiento en condiciones estándar tal como se describe en esta memoria descriptiva.
- 50 9.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de dispersante de copolímero acrílico es de al menos el 15% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso, en relación con la cantidad total de monómeros usada para preparar el/los copolímero(s) acrílico(s) de las partículas poliméricas dispersadas.
- 55 10.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas de copolímero acrílico dispersadas tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 40 µm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 µm.
- 60 11.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas de copolímero acrílico dispersadas tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 2 hasta 25 µm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 20 µm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 µm.
- 65 12.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas de copolímero acrílico dispersadas tienen una distribución de tamaño de partícula ((d90-d10)/d50) de como máximo 3, determinándose la distribución de tamaño de partícula según el método descrito en esta memoria descriptiva.

13.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la temperatura de transición vítrea T_g del copolímero acrílico de las partículas de copolímero acrílico dispersadas está en el intervalo de desde -50 hasta 150°C, tal como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido tal como se da a conocer en la descripción.

5 14.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero acrílico de las partículas dispersadas de copolímero acrílico comprende

10 a) desde el 0 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0 hasta el 3% en peso, lo más preferiblemente el 0% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados potencialmente iónicos;

15 b) desde el 0 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0 hasta el 5% en peso, lo más preferiblemente desde el 0 hasta el 3% en peso de monómeros etilénicamente insaturados no iónicos con un grupo funcional para la reticulación;

c) desde el 60 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 72 hasta el 100% en peso, lo más preferiblemente desde el 77 hasta el 100% en peso de monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos distintos de b);

20 d) desde el 0 hasta el 20% en peso de un monómero etilénicamente poliinsaturado no iónico distinto de b);

en la que la suma de a) a d) es el 100% en peso y las cantidades de a) a d) se facilitan en relación con la cantidad de peso total de los monómeros para preparar el copolímero acrílico.

25 15.- Una dispersión acuosa según la reivindicación 14, en la que los monómeros etilénicamente monoinsaturados no iónicos c) se seleccionan del grupo que consiste en acrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, itaconatos, acrilamidas, arilalquilenos y cualquier mezcla de los mismos.

30 16.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el dispersante de copolímero acrílico comprende

A) ácido (met)acrílico, preferiblemente ácido metacrílico; y

35 B) al menos un monómero que contiene al menos un resto acrílico o metacrílico y que es diferente del monómero A).

40 17.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la dispersión acuosa se obtiene mediante la polimerización por radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados, en la que al menos una parte de los monómeros etilénicamente insaturados contiene un resto (met)acrílico, en presencia de un iniciador orgánico soluble en aceite y el dispersante de copolímero acrílico.

18.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la dispersión acuosa está libre de disolvente no acuoso.

45 19.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la densidad de las partículas de copolímero acrílico dispersadas está en el intervalo de desde 0,95 hasta 1,10 g/ml.

20.- Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de sólidos en la dispersión es de desde el 30 hasta el 65% en peso.

50 21.- Uso de la dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20 como agente mateante en una composición de recubrimiento acuosa que comprende un polímero de látex o como látex para una composición de recubrimiento acuosa para obtener un recubrimiento mate cuando se aplica a un sustrato.

55 22.- Uso de la dispersión acuosa según la reivindicación 12 o cualquiera de las reivindicaciones 13-20 (cuando dependen de la reivindicación 12) como modificador del tacto en una composición de recubrimiento acuosa que comprende un polímero de látex o para obtener un recubrimiento mate con propiedades táctiles cuando se aplica a un sustrato.

60 23.- Una composición de recubrimiento acuosa que comprende la dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20.

65 24.- Una composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 23, en la que la composición de recubrimiento acuosa comprende una combinación de al menos una primera dispersión acuosa de partículas dispersadas de copolímero acrílico (primer polímero) según cualquiera de las reivindicaciones 1-20 (dispersión A) y una segunda dispersión acuosa (dispersión B), dispersión B que comprende partículas poliméricas dispersadas de un polímero de látex (segundo polímero), teniendo las partículas del segundo polímero (dispersión B) un diámetro de

tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de menos de 1 µm (micra) y teniendo preferiblemente al menos el 90% de las partículas en peso de la cantidad total de las partículas del segundo polímero un tamaño menor de 500 nm (nanómetros), preferiblemente menor de 200 nm, más preferiblemente menor de 150 nm.

- 5 25.- Una composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 24, siendo el segundo polímero un polímero de vinilo, un poliuretano, un polímero alquídico, cualquier combinación de los mismos o cualquier mezcla de los mismos.
- 10 26.- Una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25, en la que la dispersión B forma una película que tiene alto brillo es decir > 60 unidades de brillo a 60 grados y (i) siendo la relación en peso - calculada sobre polímeros sólidos - del primer polímero con respecto al segundo polímero de desde 1/99 hasta 30/70, preferiblemente de 5/95 a 15/85, en la que el brillo se determina según la norma DIN67530; y (ii) formando la composición de recubrimiento acuosa un recubrimiento mate, caracterizado por < 40 unidades de brillo a 60 grados cuando se aplica a un sustrato.
- 15 27.- Un recubrimiento obtenido (i) aplicando a un sustrato una composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 23-26 y (ii) secando la composición de recubrimiento acuosa para obtener un recubrimiento mate, en el que el sustrato es cuero, cuero artificial, papel, papel de aluminio, cartón, madera, metal, hormigón, fibras, tejidos, plástico, películas o películas de laminación.
- 20 28.- Uso de un copolímero acrílico que tiene una solubilidad alcalina mayor del 50% en peso como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 µm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 µm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 µm, más preferiblemente desde 2 hasta 25 µm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 20 µm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 µm, tal como se determina según el método dado a conocer en la descripción.
- 25 29.- Uso de un copolímero acrílico que está neutralizado (parcialmente) y tiene
- 30 (a) un índice de acidez de al menos 40 mg de KOH/g de copolímero,
- (b) un peso molecular promedio en peso de al menos 30000 Daltons, y
- (c) una temperatura de transición vítrea de desde -50°C hasta 150°C,
- 35 como dispersante para preparar una dispersión de copolímero acrílico que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen (d50) de desde 1 hasta 50 µm (micras), preferiblemente desde 1 hasta 40 µm, más preferiblemente desde 1 hasta 30 µm, más preferiblemente desde 2 hasta 25 µm, incluso más preferiblemente desde 5 hasta 20 µm e incluso más preferiblemente desde 10 hasta 15 µm, determinándose el índice de acidez, el peso molecular promedio en peso y la temperatura de transición vítrea según los métodos descritos en la descripción.