(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 778 455**

(51) Int. Cl.:

***C08L 51/00*** (2006.01)
***C08L 33/00*** (2006.01)
***C09D 151/00*** (2006.01)
***C09D 133/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2017** **PCT/EP2017/055207**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017** **WO17153350**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2017** **E 17708813 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020** **EP 3426725**

(54) Título: **Proceso para preparar una composición aglutinante acuosa y recubrimiento protector elaborado a partir de la misma**

(30) Prioridad:

**07.03.2016 WO PCT/EP2016/158997**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**10.08.2020**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**NABUURS, TIJS;**
**SOER, WILLEM-JAN y**
**KASTELIJN, MAUD**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 778 455 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

Proceso para preparar una composición aglutinante acuosa y recubrimiento protector elaborado a partir de la misma

La presente invención se refiere al campo de los polímeros acrílicos, especialmente aquellos útiles en la preparación de recubrimientos. En particular, la presente invención se refiere a composiciones aglutinantes acuosas que comprenden dos polímeros de vinilo, es decir polímero de vinilo A y polímero de vinilo B, obteniéndose el polímero de vinilo A mediante polimerización en emulsión, siendo el polímero de vinilo A más hidrófilo que el polímero de vinilo B, teniendo el polímero de vinilo A un peso molecular promedio en peso menor que el polímero de vinilo B y obteniéndose el polímero de vinilo B mediante polimerización en emulsión en presencia de polímero de vinilo A.

El uso de tales composiciones aglutinantes acuosas que contienen emulsiones de polímero que se estabilizan coloidalmente usando polímeros de bajo peso molecular y que contienen ácido, también conocidas como emulsiones de polímero estabilizadas con polielectrolito, se conoce ampliamente en la técnica para la provisión de material aglutinante portado por agua en aplicaciones de recubrimiento. Este es especialmente el caso para recubrimientos de madera, en los que una temperatura de formación de película mínima baja, una buena resistencia al bloqueo y una alta dureza superficial deberían combinarse con un alto alargamiento de rotura.

El documento WO95/29963 describe un proceso para preparar *in situ* composiciones de polímero reticulable acuosas libres de disolvente mediante la polimerización en emulsión de a) un polímero hidrófobo olefínico más blando A (Tg 25ºC menos que el “oligómero” B) en presencia de b) un “oligómero” ácido-funcional más duro B ($T_g$ de 10 a 125ºC) que tienen grupos de reticulación sobre el mismo; y entonces c) reticular la mezcla de “oligómero” duro B y polímero blando A para formar una composición con una dureza Koenig de >= 40 segundos y una temperatura de formación de película mínima (MFFT) de <= 55ºC.

Sin embargo, existe una necesidad de recubrimientos portados por agua con propiedades mecánicas incluso mejores, en particular alargamiento de rotura. Esto puede conseguirse normalmente mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea del aglutinante polimérico, que en general también da como resultado la reducción de la dureza superficial. Por tanto, el problema con la composición de la técnica anterior tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO95/29963 es que no combinan una dureza superficial alta y un alargamiento de rotura alto en los recubrimientos resultantes, ya que normalmente se esperaría que estas dos propiedades trabajen una contra otra. Tradicionalmente una ganancia en la dureza superficial en una película se compensa mediante una reducción en las propiedades elásticas de la película.

El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones aglutinantes acuosas que contienen emulsiones de polímero que se estabilizan coloidalmente usando polímeros de peso molecular menor y que contienen ácido, que puedan proporcionar recubrimientos con un alargamiento de rotura aumentado al tiempo que la dureza superficial sea todavía suficientemente alta.

Se ha encontrado sorprendentemente que este objeto puede alcanzarse con un proceso para preparar una composición aglutinante acuosa, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas A) y B):

A) preparar un polímero de vinilo ácido carboxílico-funcional (polímero A) mediante la polimerización en emulsión de una composición de monómeros A, comprendiendo la composición de monómeros A los siguientes monómeros:

   Ai) al menos un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional; y

   Aii) al menos un monómero olefínicamente insaturado diferente de Ai);

B) preparar un polímero de vinilo (polímero B) mediante la polimerización en emulsión de una composición de monómeros B en presencia de polímero A, comprendiendo la composición de monómeros B el/los siguiente(s) monómero(s):

   Bi) al menos un monómero olefínicamente insaturado;

   Bii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional diferente de Bi); y

siendo el índice de acidez del polímero B menor que el índice de acidez del polímero A;

siendo el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero B mayor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero A tal como se determina mediante el análisis de cromatografía de exclusión por tamaños;

estando la relación en peso de polímero A con respecto a polímero B en el intervalo de desde 5:95 hasta 95:5;

desprotonándose al menos parte de los grupos ácido carboxílico del polímero A para obtener grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos;

comprendiendo la composición de monómeros A al menos dos composiciones de monómeros A1 y A2 que difieren en la concentración de agente de transferencia de cadena, comprendiendo la composición de monómeros A1 como máximo el 1% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A1), comprendiendo la composición de monómeros A2 al menos el 1% en peso de agente de transferencia de cadena y como máximo el 3,5% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A2) y siendo la diferencia en la cantidad de agente de transferencia de cadena entre la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 de al menos el 0,5% en peso, preferiblemente de al menos el 1% en peso.

Sorprendentemente, ahora hemos descubierto que composiciones aglutinantes acuosas obtenidas con el proceso según la invención pueden dar como resultado propiedades excepcionalmente buenas, tales como una combinación muy ventajosa de alargamiento de rotura aumentado y dureza superficial (en comparación con cuando se aplica una composición aglutinante acuosa similar a la composición aglutinante acuosa de la invención excepto porque se aplica una composición monomérica A que da como resultado un polímero A con la misma o sustancialmente la misma $T_g$ que cuando se aplican las dos composiciones monoméricas A1 y A2 tal como se define en la presente invención). Se ha encontrado sorprendentemente que el alargamiento de rotura aumenta al tiempo que la dureza superficial permanece a un nivel suficiente o incluso al mismo nivel o incluso aumenta. Diseñar tales recubrimientos es una tarea difícil, ya que normalmente se esperaría que las dos propiedades mencionadas anteriormente trabajen una contra otra.

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una composición aglutinante acuosa tal como se describe anteriormente y más adelante.

Métodos para preparar polímeros de vinilo mediante polimerización en emulsión se conocen en la técnica y se describen en, por ejemplo, Handbook Emulsion Polymerization: Theory and Practice, 1975, de D.C. Blackley (ISBN 978-0-85334-627-2). La preparación de polímeros de vinilo por medio de polimerización en emulsión de múltiples fases es también familiar para el experto en la técnica, véanse adicionalmente, por ejemplo, los documentos WO95/29963 y EP710680.

La publicación de patente japonesa JP6230162 describe copolímeros de cloruro de vinilideno preparados a partir de compuestos de vinilo que contienen OH y otros monómeros, copolímeros que son útiles como aglutinantes para fabricar cintas de grabación y cintas de vídeo. El documento DE-A-4237659 describe composiciones aglutinantes que contienen resinas que contienen grupos carboxilo y uno o más poliéteres, poliésteres, poliéter/poliésteres y/o copolímeros (met)acrílicos con al menos un grupo alfa, beta-insaturado y al menos un grupo epoxi por molécula. El documento JP-A-2004331911 describe una composición cebadora acuosa para poliolefina que comprende (a) una resina de poliolefina acuosa, (b) una resina de poliuretano acuosa y (c) un agente de reticulación acuoso. Ninguna de estas publicaciones de patente describe el proceso según la presente invención.

En una realización de la presente invención, el polímero A tiene una morfología de cadena polimérica en gradiente. Tal como se usa en el presente documento, un polímero que tiene una morfología de cadena polimérica en gradiente es un polímero que tiene una composición polimérica que cambia de manera continua (contenido) a lo largo de la cadena polimérica. El polímero A con morfología de cadena polimérica en gradiente puede obtenerse mediante un proceso de polimerización en emulsión que comprende introducir simultáneamente la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 en un reactor, en el que la tasa de introducción de la composición de monómeros A1 varía con respecto a la tasa de introducción de la segunda composición de monómeros A2 y comprendiendo además el proceso de polimerización en emulsión polimerizar los monómeros introducidos en el reactor. Alternativamente y más preferiblemente, el polímero A con morfología de cadena polimérica en gradiente puede obtenerse mediante un proceso de polimerización en emulsión que comprende introducir una alimentación de monómeros en un reactor, alimentación de monómeros que varía de manera continua en su composición debido a la adición de la composición de monómeros A1 a la composición de monómeros A2 o debido a la adición de la composición de monómeros A2 a la composición de monómeros A1, y comprendiendo además el proceso de polimerización en emulsión polimerizar los monómeros introducidos en el reactor. En una primera realización para la realización alternativa y más preferida para obtener un polímero A con morfología de cadena polimérica en gradiente, la composición de monómeros A1 se alimenta al reactor a una cierta tasa. Simultáneamente, la composición de monómeros A2 se alimenta a la composición de monómeros A1 a la misma tasa, dando como resultado un cambio continuo en el contenido composicional de los reactivos que entran en el reactor de polimerización. En una segunda realización para la realización alternativa y más preferida para obtener un polímero A con morfología de cadena polimérica en gradiente, la composición de monómeros A2 se alimenta al reactor a una cierta tasa. Simultáneamente, la composición de monómeros A1 se alimenta a la composición de monómeros A2 a la misma tasa, dando como resultado un cambio continuo en el contenido composicional de los reactivos que entran en el reactor de polimerización.

En otra realización y más preferida de la presente invención, las composiciones de monómeros A1 y A2 se alimentan secuencialmente a un reactor de polimerización, es decir o bien en primer lugar la composición de monómeros A1 se alimenta al reactor y consecutivamente la composición de monómeros A2 se alimenta al reactor o bien en primer lugar la composición de monómeros A2 se alimenta al reactor y consecutivamente la composición de monómeros A1 se alimenta al reactor. En la realización de la presente invención, en la que las composiciones de monómeros A1 y A2 se alimentan secuencialmente a un reactor de polimerización, la composición monomérica A1 se alimenta preferiblemente al reactor de polimerización antes de la composición monomérica A2.

En la presente invención, el polímero de vinilo ácido-funcional A se prepara mediante polimerización en emulsión en presencia de agente de transferencia de cadena de al menos dos composiciones de monómeros A1 y A2 que difieren en la concentración de agente de transferencia de cadena, comprendiendo la composición de monómeros A1 como máximo el 1% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A1), comprendiendo la composición de monómeros A2 al menos el 1% en peso de agente de transferencia de cadena y como máximo el 3,5% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A2) y siendo la diferencia en la cantidad de agente de transferencia de cadena entre la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 de al menos el 0,5% en peso, preferiblemente de al menos el 1% en peso, más preferiblemente de al menos el 1,5% en peso. El agente de transferencia de cadena se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en mercaptanos, halogenuros de alquilo y cualquier mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en mercaptanos. Más preferiblemente, el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en laurilmercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de isooctilo, y cualquier mezcla de los mismos. Los agentes de transferencia de cadena más preferidos son laurilmercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico o una mezcla de los mismos.

La relación en peso de la composición de monómeros A1 con respecto a la composición de monómeros A2 es preferiblemente de desde 5:95 hasta 65:35, más preferiblemente desde 10:90 hasta 55:45

La polimerización en emulsión para obtener el polímero A y el polímero B es una polimerización en emulsión por radicales libres que se lleva a cabo usando calentamiento y agitación (sacudida) apropiados. La polimerización en emulsión por radicales libres se efectúa habitualmente a presión atmosférica y una temperatura en el intervalo de desde 30 hasta 100ºC. Los iniciadores que producen radicales libres adecuados incluyen persulfatos tales como sales de persulfato de amonio, K y Na, o sistemas de iniciadores redox; combinaciones tales como hidroperóxido de t-butilo o peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de cumeno, con ácido isoascórbico o formaldehidodesulfoxilato de sodio, y opcionalmente FeEDTA son útiles. La cantidad de iniciador, o sistemas de iniciadores, es generalmente del 0,05 al 3% basado en el peso de los monómeros totales cargados.

El polímero de vinilo A se obtiene mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de una composición de monómeros A que comprende (y por tanto la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 comprenden) los siguientes monómeros:

Ai) al menos un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional; y

Aii) al menos un monómero olefínicamente insaturado diferente de Ai); y

Aiii) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que promueve la adhesión en húmedo diferente de Ai y Aii);

Aiv) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables, diferente de Ai), Aii) y Aiii).

Preferiblemente, el polímero de vinilo (polímero A) se obtiene mediante la polimerización por radicales libres de una composición de monómeros A que comprende (y por tanto las composiciones de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 comprenden) los siguientes monómeros:

Ai) desde el 5 hasta el 15% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional; y

Aii) desde el 85 hasta el 95% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado diferente de Ai); y

Aiii) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que promueve la adhesión en húmedo diferente de Ai y Aii), en una cantidad de como máximo el 10% en peso, preferiblemente en una cantidad de como máximo el 6% en peso;

Aiv) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables, diferente de Ai), Aii) y Aiii), en una cantidad de como máximo el 15% en peso, preferiblemente en una cantidad de como máximo el 10% en peso,

facilitándose las cantidades en relación con el peso total de monómeros contenidos en (es decir cargados para la preparación de) el polímero A y siendo la cantidad sumada de Ai), Aii), Aiii) y Aiv) el 100% en peso. El índice de acidez del polímero A es preferiblemente de desde 32 hasta 100 mg de KOH/g de polímero sólido A y más preferiblemente desde 45 hasta 65 mg de KOH/g de polímero sólido A. El índice de acidez se calcula basándose en los monómeros contenidos en el polímero A.

El polímero de vinilo B se obtiene mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de una composición de monómeros B en presencia de polímero A, comprendiendo la composición de monómeros B el/los siguiente(s) monómero(s):

Bi) al menos un monómero olefínicamente insaturado;

Bii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional diferente de Bi);

Biii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado que promueve la adhesión en húmedo diferente de Bi) y Bii); y

Biv) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado reticulable diferente de Bi), Bii) y Biii).

Preferiblemente, el polímero de vinilo B se obtiene mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de una composición de monómeros B en presencia de polímero A, comprendiendo la composición de monómeros B el/los siguiente(s) monómero(s):

Bi) desde el 87 hasta el 100% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado;

Bii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional, diferente de Bi), en una cantidad de como máximo el 3% en peso;

Biii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado con grupos que promueven la adhesión en húmedo, diferente de Bi) y Bii), en una cantidad de como máximo el 5% en peso, preferiblemente en una cantidad de menos del 2,5% en peso; y

Biv) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables, diferente de Bi), Bii) y Biii), en una cantidad de como máximo el 5% en peso, preferiblemente en una cantidad de menos del 2,5% en peso;

facilitándose las cantidades en relación con el peso total de monómeros contenidos en (es decir cargados para la preparación de) el polímero B y siendo la cantidad sumada de Bi), Bii), Biii) y Biv) el 100% en peso. El polímero B tiene preferiblemente un índice de acidez de no más de 20 mg de KOH/g de polímero sólido B, más preferiblemente menos de 6,5 mg de KOH/g de polímero sólido B, más preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g de polímero sólido B, incluso más preferiblemente el polímero B tiene un índice de acidez de 0 mg de KOH/g de polímero sólido B. El índice de acidez se calcula basándose en los monómeros contenidos en el polímero B.

Preferiblemente, el polímero A tiene un índice de acidez de desde 45 hasta 65 mg de KOH/g de polímero sólido A y el polímero B tiene un índice de acidez de menos de 6,5 mg de KOH/g de polímero sólido B, más preferiblemente menos de 1 mg de KOH/g de polímero sólido B, incluso más preferiblemente el polímero B tiene un índice de acidez de 0 mg de KOH/g de polímero sólido B.

Es necesario que el polímero de vinilo A contenga suficientes grupos que se dispersan en agua para convertir el polímero de vinilo A en parcial o completamente soluble en un medio acuoso (es decir al menos parte de los grupos carboxílicos del polímero A se desprotonan para obtener grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos), si es necesario mediante la neutralización de cualquier ácido carboxílico-funcional. Tal como se usa en el presente documento, un grupo que se dispersa en agua potencialmente iónico significa un grupo que en las condiciones relevantes puede convertirse en un grupo iónico mediante la formación de sal. La neutralización puede conseguirse, por ejemplo, ajustando el pH del medio acuoso. Agentes de neutralización adecuados son bases, ejemplos de las cuales incluyen bases orgánicas tales como trialquilaminas (por ejemplo, trietilamina, tributilamina), morfolina y alcanolaminas, y bases inorgánicas, ejemplos de las cuales incluyen amoniaco, NaOH, KOH y LiOH. Preferiblemente, la base se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, dimetiletanolamina o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la neutralización se efectúa tras la etapa A.

Pueden utilizarse tensioactivos con el fin de ayudar en la dispersión del polímero de vinilo A y/o polímero de vinilo B en agua (incluso si el polímero de vinilo A es autodispersable). Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos aniónicos y/o no iónicos convencionales y mezclas de los mismos tal como sales de dialquilsulfosuccinatos de Na, K y $NH_4$, sales de aceites sulfatados de Na, K y $NH_4$, sales de ácidos alquilsulfónicos de Na, K y $NH_4$, alquilsulfatos de Na, K y $NH_4$, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas

grasas, y sales de ácidos grasos de Na, K y $NH_4$ tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo ligados a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (ligados a su vez a grupos éter de poliglicol), grupos ácido fosfónico, análogos de ácidos fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de éter de poliglicol y preferiblemente compuestos de óxido de polietileno tal como se dan a conocer en "Non-Ionic Surfactants - Physical Chemistry" editado por M.J. Schick, M. Decker 1987. La cantidad de tensioactivo usada es de preferiblemente el 0,03 al 2% en peso basado en el peso de polímero de vinilo A y polímero de vinilo B.

Los monómeros olefínicamente insaturados ácido carboxílico-funcionales Ai) y, si está presente Bii), se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilato de β-carboxietilo, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, éster monoalquílico de ácido itacónico tal como, por ejemplo, itaconato de monometilo, ácido maleico, y monómeros olefínicamente insaturados potencialmente ácido carboxílico-funcionales tales como anhídrido itacónico o anhídrido maleico, y combinaciones de los mismos; más preferiblemente, el monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional es ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico y mezclas de los mismos. El monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional más preferido es ácido metacrílico.

Los monómeros Aii) y Bi) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, arilalquilenos, dienos, ésteres vinílicos, nitrilos, haluros olefínicamente insaturados y cualquier mezcla de los mismos. Ejemplos de dienos adecuados son 1,3-butadieno e isopreno. Un ejemplo de un éster vinílico adecuado es acetato de vinilo. Los arilalquilenos adecuados comprenden estireno (opcionalmente hidrocarbosustituido) y convenientemente el hidrocarbo opcional puede ser hidrocarbilo $C_{1-10}$, más convenientemente alquilo $C_{1-4}$. Los monómeros de arilalquileno adecuados pueden seleccionarse de: estireno, α-metilestireno, viniltolueno, t-butilestireno, di-metilestireno y/o mezclas de los mismos, especialmente estireno. Nitrilos adecuados son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Haluros olefínicamente insaturados adecuados son cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilo.

Los monómeros Aii) y Bi) son monómeros olefínicamente insaturados susceptibles de copolimerización, pero no incluyen monómeros olefínicamente insaturados ácido carboxílico-funcionales (Ai). Más preferiblemente, los monómeros Aii) y Bi) se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, arilalquilenos y cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente el acrilato o metacrilato comprende (met)acrilato(s) hidrocarbonado(s) y convenientemente el resto hidrocarbonado puede ser hidrocarbilo $C_{1-20}$, más convenientemente alquilo $C_{1-12}$, lo más convenientemente alquilo $C_{1-10}$, por ejemplo, alquilo $C_{1-8}$. El/Los (met)acrilato(s) adecuado(s) puede(n) seleccionarse de: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (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 laurilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de ciclohexilo y/o mezclas de los mismos.

Los monómeros olefínicamente insaturados que comprenden grupos reticulables (monómero Aiv) y monómero Biv)) son monómeros olefínicamente insaturados que comprenden grupos funcionales para conferir reticulabilidad cuando la composición aglutinante acuosa se seca posteriormente. Los grupos funcionales para proporcionar reticulabilidad se seleccionan preferiblemente de grupos epoxi, hidroxilo, cetona y aldehído. El/Los comonómero(s) con grupos funcionales (monómero Aiv) y monómero Biv)) para conferir reticulabilidad se selecciona(n) 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 diacetonacrilamida. El grupo funcional para proporcionar reticulabilidad es lo más preferiblemente un grupo cetona. En el caso de aplicar comonómero(s) con grupos funcionales para conferir reticulabilidad en la presente invención, la composición aglutinante acuosa 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 de la misma). Por ejemplo, se usa(n) comonómero(s) con grupos funcionales hidroxilo para conferir reticulabilidad en combinación con, por ejemplo, un poliisocianato como agente de reticulación. Se usa(n) comonómero(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 o una polialquilenimina tal como polietilenimina, por ejemplo, que puede obtenerse de BASF con el nombre comercial Lupasol®. Ejemplos de polihidrazidas adecuadas son dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico e 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 aglutinante acuosa se seca posteriormente es la combinación de dihidrazida de ácido adípico como agente de reticulación y al menos un grupo cetona presente en el comonómero con grupos funcionales para conferir reticulabilidad. La diacetonacrilamida (DAAM) es un comonómero preferido con grupos funcionales cetona para su uso en combinación con dihidrazida de ácido adípico. Sin embargo, en una realización de la presente invención, ventajosamente el copolímero de vinilo A y el copolímero de vinilo B presentes en la composición aglutinante acuosa según la presente invención están sustancialmente libres de, más ventajosamente no tienen ningún monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables.

Pueden usarse adicionalmente monómeros que pueden mejorar adicionalmente la adhesión en húmedo (monómero Aiii) y Biii). Convenientemente, puede obtenerse una adhesión en húmedo mejorada adicionalmente mediante la copolimerización de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en:

i) monómero olefínicamente insaturado cetona- o acetoacetoxi-funcional [tal como DAAM (diacetonacrilamida), AAEM (metacrilato de acetoacetoxietilo) y/o mezclas de los mismos],

ii) monómero olefínicamente insaturado ureido-funcional, tal como aquellos disponibles comercialmente con los nombres comerciales Plex 6852-0, Evonik, combinaciones y/o mezclas de los mismos),

iii) monómero olefínicamente insaturado amina terciaria-funcional [tal como DMAEMA (metacrilato de dimetilaminoetilo) y/o DMAEA (acrilato de dimetilaminoetilo)], y/o

iv) cualquier combinación adecuada de i), ii) y iii) y/o mezclas de los mismos.

Sin embargo, en una realización de la presente invención, ventajosamente el copolímero de vinilo A y el copolímero de vinilo B presentes en la composición aglutinante acuosa según la presente invención están sustancialmente libres de, más ventajosamente no tienen ninguno, grupos que promueven la adhesión en húmedo adicionales.

La relación en peso sólido/sólido del polímero A con respecto al polímero B está en el intervalo de desde 5:95 hasta 95:5. La relación en peso sólido/sólido del polímero A con respecto al polímero B es respectivamente de manera preferible de desde 20 hasta 50 de A con respecto a desde 50 hasta 80 de B; más preferiblemente desde 23 hasta 35 de A con respecto a desde 65 hasta 77 de B; y lo más preferiblemente desde 26 hasta 31 de A con respecto a desde 69 hasta 74 de B.

Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de transición vítrea se determina mediante cálculo por medio de la ecuación de Fox. Por tanto, la $T_g$ en grados Kelvin, de un copolímero que tiene “n” comonómeros copolimerizados se facilita mediante las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y las $T_g$ de los homopolímeros (en grados Kelvin) derivados de cada comonómero según la ecuación:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \ldots\ldots + \frac{W_n}{Tg_n}$$

La $T_g$ calculada en grados Kelvin puede convertirse fácilmente a ºC. Si el polímero de vinilo hidrófobo B es un homopolímero, su $T_g$ es simplemente la del monómero polimerizado.

Preferiblemente, el polímero A tiene una $T_g$ de desde 50ºC hasta 150ºC, más preferiblemente desde 55ºC hasta 125ºC e incluso más preferiblemente desde 70ºC hasta 125ºC; y la $T_g$ del polímero B es de desde -40ºC hasta 10ºC, más preferiblemente desde -30ºC hasta 5ºC e incluso más preferiblemente desde -20ºC hasta 0ºC.

En una realización, el polímero A tiene una $T_g$ de desde 50ºC hasta 150ºC y el polímero B tiene una $T_g$ de desde -40ºC hasta 10ºC. En otra realización y más preferida, el polímero A tiene una $T_g$ de desde 55ºC hasta 125ºC y el polímero B tiene una $T_g$ de desde -30ºC hasta 5ºC. En otra realización e incluso más preferida, el polímero A tiene una $T_g$ de desde 70ºC hasta 125ºC y el polímero B tiene una $T_g$ de desde -20ºC hasta 0ºC.

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero A es menor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero B.

El peso molecular promedio en peso (Mw) se determina mediante un análisis de SEC (cromatografía de exclusión por tamaños) realizado en un módulo de separación Alliance (Waters 2690), que incluye una bomba, autoinyector, desgasificador y horno de columna. El eluyente era tetrahidrofurano (THF) con la adición del 1,0% en volumen de ácido acético. El volumen de inyección era de 150 µl. El flujo se estableció a 1,0 ml/min. Se aplicaron tres PL MixedB (Polymer Laboratories) con una columna de protección (3 µm PL) a una temperatura de 40ºC. La detección se realizó con un detector de índice de refracción diferencial (Waters 410). Las disoluciones de muestra se prepararon con una concentración de 20 mg de sólidos en 8 ml de THF (+ el 1% en volumen de ácido acético), y las muestras se disolvieron durante un periodo de 24 horas. La calibración se realizó con ocho patrones de poliestireno (Polymer Standard Services), que oscilaban entre 500 y 4.000.000 gramos/mol. El cálculo se realizó con software Millenium 32 (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. Las masas molares obtenidas son masas molares equivalentes para poliestireno (gramos/mol).

El peso molecular promedio en peso ($M_w$) del polímero A es preferiblemente de menos de 100.000 Daltons y mayor de 2.000 Daltons. Más preferiblemente, el peso molecular promedio en peso ($M_w$) del polímero A es menor de 75.000 Daltons, más preferiblemente menor de 50.000 Daltons. Lo más preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del polímero A es de desde 10.000 hasta 35.000 Daltons.

El peso molecular promedio en peso ($M_w$) del polímero B es preferiblemente de al menos 100.000 Daltons, preferiblemente mayor de 150.000 Daltons, más preferiblemente mayor de 200.000 Daltons.

La presente invención se refiere además a una composición aglutinante acuosa que puede obtenerse u obtenida mediante el proceso descrito anteriormente.

La presente invención se refiere además a una composición aglutinante acuosa que comprende un polímero de vinilo ácido carboxílico-funcional (polímero A) y un polímero de vinilo (polímero B) obtenido mediante polimerización en emulsión en presencia de polímero A, siendo el índice de acidez del polímero B menor que el índice de acidez del polímero A;

siendo el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero B mayor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero A tal como se determina mediante el análisis de cromatografía de exclusión por tamaños;

estando la relación en peso de polímero A con respecto a polímero B en el intervalo de desde 5:95 hasta 95:5;

desprotonándose al menos parte de los grupos ácido carboxílico del polímero A para obtener grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos,

que cuando se aplica como recubrimiento proporciona una película que tiene una dureza de König mayor de 50 segundos y un alargamiento de rotura mayor del 185%, preferiblemente mayor del 200% y más preferiblemente mayor del 250%. Un recubrimiento obtenido secando una composición aglutinante acuosa que contiene emulsiones de polímero que se estabilizan coloidalmente usando polímeros de peso molecular menor y que contienen ácido, recubrimiento que tiene una dureza mayor de 50 segundos combinada con un alargamiento de rotura mayor del 185%, preferiblemente mayor del 200% y más preferiblemente mayor del 250% no se ha dado a conocer hasta la fecha en la técnica anterior. Una combinación de este tipo de dureza y alargamiento de rotura es única, dado que se esperaba que un alargamiento de rotura tan alto no pudiera combinarse con una dureza superficial tan alta. Se conoce que el aumento del alargamiento de rotura puede conseguirse normalmente mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea del aglutinante polimérico, sin embargo, esto da como resultado en general la reducción de dureza superficial. La dureza de König y el alargamiento de rotura del recubrimiento se miden tal como se describe en el presente documento.

La composición aglutinante acuosa según la invención se especifica preferiblemente de manera adicional tal como se describió anteriormente.

La composición aglutinante acuosa según la invención o la composición aglutinante acuosa obtenida con el proceso según la invención tiene preferiblemente un nivel de VOC total de menos de 5000 ppm, más preferiblemente menos de 1000 ppm y lo más preferiblemente de menos de 250 ppm.

Normalmente, es necesario que la composición aglutinante acuosa sea formadora de película a temperatura ambiente. Para este propósito puede necesitarse un codisolvente orgánico. Preferiblemente, la composición aglutinante acuosa según la invención requiere menos del 15% en peso de codisolvente orgánico basado en la composición total para este propósito, más preferiblemente menos del 10% en peso, incluso más preferiblemente menos del 5% en peso y de manera especialmente preferible el 0% en peso de codisolvente orgánico. El codisolvente puede usarse durante la preparación del polímero de vinilo A, del polímero de vinilo B o puede incorporarse durante la formulación de la composición aglutinante acuosa. Preferiblemente, el proceso para preparar la composición aglutinante acuosa se efectúa en ausencia de codisolvente orgánico. Preferiblemente, la cantidad total de polímero A y polímero B es de al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 15% en peso, más preferiblemente al menos el 20% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 25% en peso y como máximo el 90% en peso, preferiblemente como máximo el 85% en peso (la cantidad se facilita en relación con la cantidad total de aglutinantes en la composición aglutinante acuosa).

La composición de recubrimiento acuosa de la invención puede contener componentes convencionales, algunos de los cuales se han mencionado anteriormente; los ejemplos incluyen pigmentos, tintes, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes, estabilizadores térmicos, agentes de nivelación, agentes anticráter, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbedores UV, antioxidantes, sales de secado, codisolventes, agentes de humectación y agentes mateantes introducidos en cualquier fase del proceso de producción de la composición aglutinante acuosa o posteriormente.

La presente invención se refiere además a una composición de recubrimiento acuosa que comprende la composición aglutinante acuosa tal como se describió anteriormente o que comprende la composición aglutinante acuosa que puede obtenerse u obtenida mediante el proceso según la invención.

La presente invención se refiere además a un método de recubrimiento protector de un sustrato que comprende las etapas de (1) aplicar la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención a cualquier sustrato tal como un sustrato que comprende un material lignocelulósico (tal como madera o productos de madera) y/o resina

alquídica envejecida y/o plástico tal como polipropileno y/o sustrato metálico, materiales compuestos que comprenden vidrio, para formar un recubrimiento sobre el mismo, y (2) secar el recubrimiento para formar un sustrato recubierto. Sustratos preferidos son un sustrato que comprende un material lignocelulósico (tal como madera o productos de madera) y/o resina alquídica envejecida.

Las pinturas basadas en composiciones aglutinantes acuosas según la invención tendrán preferiblemente una concentración de VOC de menos de 240 g/l, más preferiblemente menos de 130 g/l y lo más preferiblemente menos de 80 g/l.

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

**Ejemplos y experimentos comparativos.**

Polímero A1: Preparación de polímero A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación contiene el 2% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico y la segunda alimentación no contiene ningún agente de transferencia de cadena

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 970,4 partes de agua desmineralizada y 2,8 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua). Los contenidos del reactor se calientan hasta 85ºC. Una vez que se ha alcanzado una temperatura de 80ºC se añade el 10% de una primera alimentación de monómeros emulsionada, que consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 4,4 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, al reactor, seguido por una disolución de 0,4 partes de persulfato de amonio en 19,9 partes de agua desmineralizada.

En cuanto se ha alcanzado una temperatura de reacción de 85ºC se añade la primera alimentación de monómeros restante a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade el 50% de una disolución de iniciador de 0,9 partes de persulfato de amonio en 60,4 partes de agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 45 minutos. Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan a 85ºC durante 30 minutos.

Después se añade una segunda alimentación de monómeros emulsionada que consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico y 201,3 partes de metacrilato de metilo a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade la parte restante de la disolución de iniciador a lo largo de un periodo de 45 minutos.

Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan de nuevo durante 30 minutos a 85ºC. Después, el lote se enfría hasta 80ºC y se añade una mezcla de 38,1 partes de agua desmineralizada y 34,9 partes de amoniaco (disolución al 25% en agua) a lo largo de un periodo de 15 minutos. El lote se agita durante otros 20 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos del polímero A1 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 8,7 y una viscosidad Brookfield de 50 mPa.s.

Polímero A2: Preparación de polímero A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación no contiene agente de transferencia de cadena y la segunda alimentación contiene el 2% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

Para preparar el polímero A2 se repite el proceso para preparar el polímero A1 excepto porque para el polímero A2 la primera alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico y 201,3 partes de metacrilato de metilo, y la segunda alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 4,4 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. El contenido en sólidos del polímero A2 se corrigió también al 25% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 25%, un pH de 8,8 y una viscosidad Brookfield de menos de 10 mPa.s.

Polímero B1: Terminación de la polimerización del polímero A1 con polímero B que tiene una $T_g$ de -20ºC

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 751,1 partes del polímero A1. Los contenidos del reactor se calientan hasta 60ºC. A 60ºC se añade el 33,3% de una mezcla de monómeros que consiste en 149,9 partes de metacrilato de metilo y 318,6 partes de acrilato de butilo. Tras mezclar durante 15 minutos se añade una mezcla de 1,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por 33% de una disolución de 17,7 partes de agua desmineralizada y 1,0 partes de ácido isoascórbico, que se ajusta a pH=8,5 con amoniaco (disolución al 25% en agua). Tras alcanzar una temperatura pico de 86ºC tras una polimerización exotérmica, el lote se agita durante 10 minutos a la temperatura pico. Se añaden 76,5 partes de agua desmineralizada y el lote se enfría hasta 60ºC. Se

añade el 50% de la mezcla de monómeros restante, y el lote se agita durante otros 15 minutos. Se añade una mezcla de 1,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por el 50% de la mezcla de ácido isoascórbico/agua restante. Tras alcanzar de nuevo una temperatura pico de 86ºC, el lote se agita durante 10 minutos a la temperatura pico. Se añaden 104,5 partes de agua desmineralizada y el lote se enfría hasta 60ºC. Se añaden las partes restantes de la mezcla de monómeros, tras lo cual se agita de nuevo el lote durante 15 minutos. Se añade una mezcla de 2,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por la adición de la mezcla de ácido isoascórbico/agua restante. Tras alcanzar una temperatura pico de 86ºC, el lote se agita durante 10 minutos, tras lo cual se enfría el lote hasta temperatura ambiente. Finalmente se añaden 27,5 partes de agua desmineralizada y 7,6 partes de Proxel® Ultra 10. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 41%, un pH de 8,2 y una viscosidad Brookfield de 245 mPa.s.

Polímero B2: Terminación de la polimerización del polímero A2 con polímero B que tiene una $T_g$ de -20ºC

Para preparar el polímero B2 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero B2 se usa el polímero A2 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 36%, un pH de 8,4 y una viscosidad Brookfield de 250 mPa.s.

Polímero B3: Terminación de la polimerización del polímero A2 con polímero B que tiene una $T_g$ de 0ºC

Para preparar el polímero B3 se repite el proceso para preparar el polímero B2 excepto porque para el polímero B3 se usa una mezcla de monómeros que consiste en 220,2 partes de metacrilato de metilo y 248,4 partes de acrilato de butilo en lugar de una mezcla de monómeros que consiste en 149,9 partes de metacrilato de metilo y 318,6 partes de acrilato de butilo. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 41%, un pH de 8,5 y una viscosidad Brookfield de 1250 mPa.s.

Polímero A3: Preparación de polímero A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación contiene el 2,5% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico y la segunda alimentación contiene el 0,5% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

Para preparar el polímero A3 se repite el proceso para preparar el polímero A1 excepto porque para el polímero A3 la primera alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 5,5 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y la segunda alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 1,1 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. El contenido en sólidos del polímero A3 se corrigió al 23% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 23%, un pH de 8,4 y una viscosidad Brookfield de 30 mPa.s.

Polímero A4: Preparación de polímero A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación contiene el 0,5% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico y la segunda alimentación contiene el 2,5% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

Para preparar el polímero A4 se repite el proceso para preparar el polímero A1 excepto porque para el polímero A4 la primera alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 1,1 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y la segunda alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo y 5,5 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. El contenido en sólidos del polímero A4 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 8,5 y una viscosidad Brookfield de 70 mPa.s.

Polímero A5: Preparación de polímero A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación no contiene agente de transferencia de cadena y la segunda alimentación contiene el 1,6% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico y el 0,8% en peso de laurilmercaptano

Para preparar el polímero A5 se repite el proceso para preparar el polímero A1 excepto porque para el polímero A4 la primera alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico y 201,3 partes de metacrilato de metilo y la segunda alimentación de monómeros consiste en 98,1 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 201,3 partes de metacrilato de metilo, 3,5 partes de ácido 3-mercaptopropiónico y 1,8 partes de laurilmercaptano. El contenido en sólidos del polímero A5 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 8,4 y una viscosidad Brookfield de 20 mPa.s.

Polímero comparativo A6: Preparación de polímero A según el proceso comparativo con solo una alimentación de monómeros que contiene el 1,0% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 970,4 partes de agua desmineralizada y 2,8 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua). Los contenidos del reactor se calientan hasta 85ºC. Una vez que se ha alcanzado una temperatura de 80ºC se añade el 5% de una alimentación de monómeros emulsionada, que consiste en 194,7 partes de agua desmineralizada, 8,2 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 35,0 partes de ácido metacrílico, 402,7 partes de metacrilato de metilo y 4,4 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, al reactor, seguido por una disolución de 0,4 partes de persulfato de amonio en 19,9 partes de agua desmineralizada.

En cuanto se ha alcanzado una temperatura de reacción de 85ºC se añade la alimentación de monómeros restante a lo largo de un periodo de 90 minutos. Simultáneamente se añade una disolución de iniciador de 0,9 partes de persulfato de amonio en 60,4 partes de agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 90 minutos. Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan a 85ºC durante 30 minutos.

Después, el lote se enfría hasta 80ºC y se añade una mezcla de 38,1 partes de agua desmineralizada y 34,9 partes de amoniaco (disolución al 25% en agua) a lo largo de un periodo de 15 minutos. El lote se agita durante otros 20 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos del polímero comparativo A6 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 9,3 y una viscosidad Brookfield de 30 mPa.s.

Polímero comparativo A7: Preparación de polímero A según el proceso comparativo con solo una alimentación de monómeros que contiene el 1,5% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 969,3 partes de agua desmineralizada y 2,7 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua). Los contenidos del reactor se calientan hasta 85ºC. Una vez que se ha alcanzado una temperatura de 80ºC se añade el 5% de una alimentación de monómeros emulsionada, que consiste en 194,5 partes de agua desmineralizada, 8,2 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 35,0 partes de ácido metacrílico, 402,2 partes de metacrilato de metilo y 6,6 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, al reactor, seguido por una disolución de 0,4 partes de persulfato de amonio en 19,9 partes de agua desmineralizada.

En cuanto se ha alcanzado una temperatura de reacción de 85ºC se añade la alimentación de monómeros restante a lo largo de un periodo de 90 minutos. Simultáneamente se añade una disolución de iniciador de 0,9 partes de persulfato de amonio en 60,3 partes de agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 90 minutos. Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan a 85ºC durante 30 minutos.

Después, el lote se enfría hasta 80ºC y se añade una mezcla de 38,1 partes de agua desmineralizada y 34,9 partes de amoniaco (disolución al 25% en agua) a lo largo de un periodo de 15 minutos. El lote se agita durante otros 20 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos del polímero comparativo A7 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 9,0 y una viscosidad Brookfield de 40 mPa.s.

Polímero A8: Preparación de polímero reticulable A según un proceso secuencial en el que la primera alimentación no contiene agente de transferencia de cadena y la segunda alimentación contiene el 1,55% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 970,9 partes de agua desmineralizada y 2,7 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua). Los contenidos del reactor se calientan hasta 85ºC. Una vez que se ha alcanzado una temperatura de 80ºC se añade el 10% de una primera alimentación de monómeros emulsionada, que consiste en 97,4 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico y 201,4 partes de metacrilato de metilo, al reactor, seguido por una disolución de 0,4 partes de persulfato de amonio en 19,9 partes de agua desmineralizada.

En cuanto se ha alcanzado una temperatura de reacción de 85ºC se añade la primera alimentación de monómeros restante a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade el 50% de una disolución de iniciador de 0,9 partes de persulfato de amonio en 60,4 partes de agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 45 minutos. Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan a 85ºC durante 30 minutos.

Después se añade una segunda alimentación de monómeros emulsionada que consiste en 97,4 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 197,1 partes de metacrilato de metilo, 4,4 partes de diacetonacrilamida y 3,4 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade la parte restante de la disolución de iniciador a lo largo de un periodo de 45 minutos.

Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan de nuevo durante 30 minutos a 85ºC. Después, el lote se enfría hasta 80ºC y se añade una mezcla de 38,1 partes de agua desmineralizada y 34,9 partes de amoniaco (disolución al 25% en agua) a lo largo de un periodo de 15 minutos. El lote se agita durante otros 20 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos del polímero A8 se corrigió al 24% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 24%, un pH de 8,9 y una viscosidad Brookfield de 15 mPa.s.

Polímero A9: Preparación de polímero A que comprende monómero de adhesión en húmedo según un proceso secuencial en el que la primera alimentación no contiene agente de transferencia de cadena y la segunda alimentación contiene el 2% en peso de ácido 3-mercaptopropiónico

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 970,4 partes de agua desmineralizada y 2,8 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua). Los contenidos del reactor se calientan hasta 85ºC. Una vez que se ha alcanzado una temperatura de 80ºC se añade el 10% de una primera alimentación de monómeros emulsionada, que consiste en 84,2 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 26,3 partes de hidroxietiletilenurea (Plex 6852-0) y 188,2 partes de metacrilato de metilo, al reactor, seguido por una disolución de 0,4 partes de persulfato de amonio en 19,9 partes de agua desmineralizada.

En cuanto se ha alcanzado una temperatura de reacción de 85ºC se añade la primera alimentación de monómeros restante a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade el 50% de una disolución de iniciador de 0,9 partes de persulfato de amonio en 60,4 partes de agua desmineralizada a lo largo de un periodo de 45 minutos. Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan a 85ºC durante 30 minutos.

Después se añade una segunda alimentación de monómeros emulsionada que consiste en 84,2 partes de agua desmineralizada, 4,1 partes de laurilsulfato de sodio (30% en agua), 17,5 partes de ácido metacrílico, 188,2 partes de metacrilato de metilo, 26,3 partes de hidroxietiletilenurea (Plex6852-0) y 4,4 partes de ácido 3-mercaptopropiónico, a lo largo de un periodo de 45 minutos. Simultáneamente se añade la parte restante de la disolución de iniciador a lo largo de un periodo de 45 minutos.

Al final de ambas alimentaciones, los contenidos del reactor se agitan de nuevo durante 30 minutos a 85ºC. Después, el lote se enfría hasta 80ºC y se añade una mezcla de 38,1 partes de agua desmineralizada y 34,9 partes de amoniaco (disolución al 25% en agua) a lo largo de un periodo de 15 minutos. El lote se agita durante otros 20 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos del polímero A9 se corrigió al 25% usando agua desmineralizada. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 25%, un pH de 8,6 y una viscosidad Brookfield de 70 mPa.s.

Polímero B4: Terminación de la polimerización del polímero A3 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero B4 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero B4 se usa el polímero A3 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 43%, un pH de 8,1 y una viscosidad Brookfield de 150 mPa.s.

Polímero B5: Terminación de la polimerización del polímero A4 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero B5 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero B5 se usa el polímero A4 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 41%, un pH de 8,2 y una viscosidad Brookfield de 55 mPa.s.

Polímero B6: Terminación de la polimerización del polímero A5 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero B6 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero B6 se usa el polímero A5 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 43%, un pH de 8,0 y una viscosidad Brookfield de 4000 mPa.s.

Polímero B9: Terminación de la polimerización de polímero reticulable A8 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

A un matraz de fondo redondo equipado con un agitador, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se le añaden 751,1 partes del polímero A1. Los contenidos del reactor se calientan hasta 60ºC. A 60ºC se añade el 33,3% de una mezcla de monómeros que consiste en 147,6 partes de metacrilato de metilo, 2,3 partes de diacetonacrilamida y 318,6 partes de acrilato de butilo. Tras mezclar durante 15 minutos se añade una mezcla de 1,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por el 33% de una disolución de 17,7 partes de agua desmineralizada y 1,0 partes de ácido isoascórbico, que se ajusta a pH=8,5 con amoniaco (disolución al 25% en agua). Tras alcanzar una temperatura pico de 86ºC tras una polimerización exotérmica, el lote se agita durante 10 minutos a la temperatura pico. Se añaden 76,5 partes de agua desmineralizada y el lote se enfría hasta 60ºC. Se añade el 50% de la mezcla de monómeros restante, y el lote

se agita durante otros 15 minutos. Se añade una mezcla de 1,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por el 50% de la mezcla de ácido isoascórbico/agua restante. Tras alcanzar de nuevo una temperatura pico de 86ºC, el lote se agita durante 10 minutos a la temperatura pico. Se añaden 104,5 partes de agua desmineralizada y el lote se enfría hasta 60ºC. Se añaden las partes restantes de la mezcla de monómeros, tras lo cual se agita de nuevo el lote durante 15 minutos. Se añade una mezcla de 2,8 partes de agua desmineralizada y 0,3 partes de hidroperóxido de t-butilo (disolución al 70% en peso en agua), seguido por la adición de la mezcla de ácido isoascórbico/agua restante. Tras alcanzar una temperatura pico de 86ºC, el lote se agita durante 10 minutos, tras lo cual se enfría el lote hasta temperatura ambiente. Finalmente se añaden 27,5 partes de agua desmineralizada, 1,9 partes de dihidrazida adípica y 7,6 partes de Proxel® Ultra 10. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 31%, un pH de 8,4 y una viscosidad Brookfield de 6500 mPa.s.

Polímero B10: Terminación de la polimerización del polímero A9 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero B10 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero B10 se usa el polímero A9 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 36%, un pH de 8,3 y una viscosidad Brookfield de 4500 mPa.s.

Polímero comparativo B7: Terminación de la polimerización del polímero comparativo A6 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero comparativo B7 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero comparativo B7 se usa el polímero comparativo A6 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 39%, un pH de 8,5 y una viscosidad Brookfield de 85 mPa.s.

Polímero comparativo B8: Terminación de la polimerización del polímero comparativo A7 con polímero B que tiene una Tg de -20ºC

Para preparar el polímero comparativo B8 se repite el proceso para preparar el polímero B1 excepto porque para el polímero comparativo B8 se usa el polímero comparativo A7 en lugar del polímero A1. La emulsión resultante tiene un contenido en sólidos del 41%, un pH de 8,3 y una viscosidad Brookfield de 100 mPa.s.

Formulaciones

Se prepararon formulaciones añadiendo el 2,5% en peso de butildiglicol a la dispersión aglutinante acuosa de polímeros B1-B6, polímeros comparativos B7 y B8, polímero B9 y polímero B10 preparada tal como se describió anteriormente. El butildiglicol se diluyó a 1:1 en peso con agua y se añadió una gota de amoniaco. Se ajustó la viscosidad de la resina formulada a 20-30 de copa DIN 4 con el espesante Borchi® Gel L75 (1:1 con agua).

Determinación de la dureza de König

La dureza de König tal como se usa en el presente documento es una medida estándar de la dureza superficial, que es una determinación de cómo las propiedades viscoelásticas de una película formada a partir de la composición ralentizan un movimiento oscilante que deforma la superficie de la película, y se mide según la norma DIN 53157 usando un equipo de dureza Erichsen™, colándose las películas sobre una placa de vidrio a 80 x $10^{-6}$ metros (=80 micras) de grosor de película en húmedo a temperatura ambiente y dejándose reposar durante 60 minutos. Las películas se transfirieron entonces a un horno a 50ºC y se dejaron durante 16 horas. Los resultados se expresan como segundos de König. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Determinación del alargamiento de rotura

Se realizan experimentos de pruebas de tracción usando una máquina Zwick Allround-Line de 10 kN (Zwick GmbH&Co, Alemania). Los experimentos se realizan usando una célula de carga Xforce HP de 50 N (Zwick) con un agarre de tornillo con una fuerza máxima de 20 N (tipo 8153). El esfuerzo se midió usando un extensómetro no de contacto con una lente de objetivo de 25 mm de distancia focal. La velocidad de prueba aplicada se mantiene a 100 mm/min durante todos los experimentos. Se miden barras de tracción a temperatura ambiente y humedad ambiental. Todos los datos se registran con el programa de software testXpert II (Zwick). Las muestras de prueba se perforan con un dispositivo de corte según la norma ISO 527-2 tipo 5A de películas obtenidas estirando películas húmedas de 400 mm de formulaciones transparentes sobre placas de vidrio que contienen papel antiadhesivo. Se permitió que estas películas secaran durante 4 horas en condiciones ambientales seguido por un envejecimiento durante 16 horas a 50ºC. Tras la retirada de la películas de la placa de vidrio, se cortaron al menos 3 muestras con forma de mancuerna. Se midió el grosor y la anchura de estas películas. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

| | Polímero B | Que contiene polímero A | Dureza de König (s) | Alargamiento de rotura (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ej. 1 | B1 | A1 | 84 | 290 |
| Ej. 2 | B2 | A2 | 87 | 263 |
| Ej. 3 | B3 | A2 | 126 | 189 |
| Ej. 4 | B4 | A3 | 81 | 357 |
| Ej. 5 | B5 | A4 | 84 | 350 |
| Ej. 6 | B6 | A5 | 81 | No determinado |
| Ej. comp. A | CB7 | CA6 | 78 | 138 |
| Ej. comp. B | CB8 | CA7 | 73 | 149 |
| Ej. 7 | B9 | A8 | 95 | No determinado |
| Ej. 8 | B10 | A9 | 90 | 240 |

La comparación del ej. comp. A con el ej. comp. B muestra que una ganancia en la dureza superficial en una película se compensa tradicionalmente mediante una reducción en las propiedades elásticas de la película. La comparación del ej. comp. B con los ejemplos 1, 2, 4 y 5 (en todos estos experimentos la $T_g$ del polímero A es de 100ºC y la $T_g$ del polímero B es de -20ºC) muestra que sorprendentemente el alargamiento de rotura aumenta en al menos el 77% e incluso aumenta hasta el 140%, al tiempo que esto no da como resultado una disminución de la dureza de König, sino que incluso más sorprendentemente la dureza de König aumenta incluso en al menos el 10%.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un proceso para preparar una composición aglutinante acuosa, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas A) y B):

A) preparar un polímero de vinilo ácido carboxílico-funcional (polímero A) mediante la polimerización en emulsión de una composición de monómeros A, comprendiendo la composición de monómeros A los siguientes monómeros:

Ai) al menos un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional; y

Aii) al menos un monómero olefínicamente insaturado diferente de Ai);

B) preparar un polímero de vinilo (polímero B) mediante la polimerización en emulsión de una composición de monómeros B en presencia de polímero A, comprendiendo la composición de monómeros B el/los siguiente(s) monómero(s):

Bi) al menos un monómero olefínicamente insaturado;

Bii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional diferente de Bi);

siendo el índice de acidez del polímero B menor que el índice de acidez del polímero A;

siendo el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero B mayor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero A tal como se determina mediante el análisis de cromatografía de exclusión por tamaños;

estando la relación en peso de polímero A con respecto a polímero B en el intervalo de desde 5:95 hasta 95:5;

desprotonándose al menos parte de los grupos ácido carboxílico del polímero A para obtener grupos que se dispersan en agua iónicos o potencialmente iónicos;

comprendiendo la composición de monómeros A al menos dos composiciones de monómeros A1 y A2 que difieren en la concentración de agente de transferencia de cadena, comprendiendo la composición de monómeros A1 como máximo el 1% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A1), comprendiendo la composición de monómeros A2 al menos el 1% en peso de agente de transferencia de cadena y como máximo el 3,5% en peso de agente de transferencia de cadena (en relación con la composición de monómeros total A2) y siendo la diferencia en la cantidad de agente de transferencia de cadena entre la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 de al menos el 0,5% en peso.

2.- El proceso según la reivindicación 1, en el que las composiciones de monómeros A1 y A2 se alimentan secuencialmente a un reactor de polimerización.

3.- El proceso según la reivindicación 2, en el que la composición monomérica A1 se alimenta al reactor de polimerización antes de la composición monomérica A2.

4.- El proceso según la reivindicación 1, en el que el polímero A tiene una morfología de cadena polimérica en gradiente que tiene una composición polimérica que cambia de manera continua a lo largo de la cadena polimérica.

5.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso de la composición de monómeros A1 con respecto a la composición de monómeros A2 es de desde 10:90 hasta 55:45.

6.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la diferencia en la cantidad de agente de transferencia de cadena entre la composición de monómeros A1 y la composición de monómeros A2 es de al menos el 1% en peso.

7.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en mercaptanos.

8.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en laurilmercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico, 2-mercaptoetanol, tioglicolato de isooctilo y cualquier mezcla de los mismos.

9.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las composiciones de monómeros A1 y A2 comprenden los siguientes monómeros:

Ai) desde el 5 hasta el 15% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional; y

Aii) desde el 85 hasta el 95% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado diferente de Ai); y

Aiii) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que promueve la adhesión en húmedo diferente de Ai y Aii), en una cantidad de como máximo el 6% en peso; y

Aiv) opcionalmente al menos un monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables, diferente de Ai), Aii) y Aiii), en una cantidad de como máximo el 10% en peso,

facilitándose las cantidades en relación con el peso total de monómeros contenidos en el polímero A y siendo la cantidad sumada de Ai), Aii), Aiii) y Aiv) el 100% en peso.

10.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de monómeros B comprende el/los siguiente(s) monómero(s):

Bi) desde el 87 hasta el 100% en peso de al menos un monómero olefínicamente insaturado; y

Bii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado ácido carboxílico-funcional, diferente de Bi), en una cantidad de como máximo el 3% en peso; y

Biii) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado con grupos que promueven la adhesión en húmedo, diferente de Bi) y Bii), en una cantidad de menos del 2,5% en peso; y

Biv) opcionalmente un monómero olefínicamente insaturado que comprende grupos reticulables, diferente de Bi), Bii) y Biii), en una cantidad de menos del 2,5% en peso;

facilitándose las cantidades en relación con el peso total de monómeros contenidos en el polímero B y siendo la cantidad sumada de Bi), Bii), Biii) y Biv) el 100% en peso.

11.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero A tiene un índice de acidez de desde 45 hasta 65 mg de KOH/g de polímero sólido A y el polímero B tiene un índice de acidez de 0 mg de KOH/g de polímero sólido B.

12.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que

a) el polímero A tiene una $T_g$ de desde 70ºC hasta 125ºC; y

b) la $T_g$ del polímero B es de desde -20ºC hasta 0ºC.

13.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero B tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 100.000 Daltons.

14.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero A tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) menor de 50.000 Daltons.

15.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros olefínicamente insaturados ácido carboxílico-funcionales Ai) y (si está presente) Bii) son ácido metacrílico.

16.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros Aii) y Bi) se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, arilalquilenos y cualquier mezcla de los mismos.

17.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de polímero A y polímero B es de al menos el 25% en peso y como máximo el 85% en peso (la cantidad se facilita en relación con la cantidad total de aglutinantes en la composición aglutinante acuosa).

18.- Una composición aglutinante acuosa que puede obtenerse mediante el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

19.- Una composición de recubrimiento acuosa que comprende una composición aglutinante acuosa según la reivindicación 18 o que comprende una composición aglutinante acuosa que puede obtenerse con el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-17.

20.- Un método de recubrimiento protector de un sustrato que comprende las etapas de (1) aplicar la composición de recubrimiento acuosa de la reivindicación 19 a un sustrato que comprende un material lignocelulósico y/o resina

alquídica envejecida y/o plástico y/o sustrato metálico y/o materiales compuestos que comprenden vidrio, para formar un recubrimiento sobre los mismos y (2) secar el recubrimiento.