



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 106**

51 Int. Cl.:
C08F 2/18 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786705 .7**
96 Fecha de presentación : **31.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2173777**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Dispersiones acuosas que contienen copolímeros de bloques cristalizables.**

30 Prioridad: **02.08.2007 EP 07015179**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.09.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Geurts, John;**
Schellekens, Michael Arnoldus Jacobus;
Nabuurs, Tijs y
Overbeek, Gerardus Cornelis

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 106 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

Dispersiones acuosas que contienen copolímeros de bloques cristalizables

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques vinílico cristizable y un polímero vinílico, a procedimientos para la preparación de tales dispersiones, y a su uso como revestimientos.

Es bien conocido que las propiedades físicas de las películas de revestimiento están controladas por un diseño cuidadoso de los componentes que se hacen reaccionar juntos y mediante los procedimientos específicos usados para preparar las composiciones de revestimiento. Por ejemplo, a fin de preparar una composición de revestimiento termosellable para sustratos como poliéster, OPP (polipropileno orientado) e incluso películas de poliláctico, existe una dificultad a la hora de obtener las características físicas requeridas, es decir, la película se debería de formar a temperatura ambiente, debería ser sellable a temperaturas entre 80 y 120°C, y no se debería de bloquear a alrededor de 60°C. Un problema especial se produce con películas de materiales que no se pueden manipular a temperaturas elevadas. Por ejemplo, las películas preparadas a partir de poliláctico comienzan a dar problemas de arrugamiento cuando se calientan por encima de 80°C. Además, por razones prácticas, la película debería ser flexible pero no pegajosa, puesto que debería ser posible enrollar y desenrollar la película sin destruir la calidad de la película. Todas estas características ponen una gran exigencia en el diseño de la dispersión polimérica y debería satisfacer todos estos requisitos.

Una clase de polímeros que se podría usar para estas aplicaciones son revestimientos que comprenden polímeros cristalinos de cadenas laterales (SCC). Sin embargo, casi todas las composiciones de revestimiento conocidas que contienen polímeros SCC tienen la desventaja de que el polímero se disuelve en un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos no son medioambientalmente deseables, y requieren medidas de control específicas.

Se han hecho intentos para preparar dispersiones acuosas de polímeros SCC que sean útiles para revestir materiales fibrosos tales como pelo y tejidos, en composiciones cosméticas, o para revestir organismos tales como semillas.

En todos los casos, el revestimiento consiste principalmente en un polímero cristalino, puesto que otros componentes en la cadena polimérica destruyen la cristalinidad. Estas grandes cantidades no siempre son deseadas puesto que la coherencia del revestimiento se puede ver seriamente comprometida cuando la película que comprende el polímero cristalino se calienta por encima de la temperatura de fusión del polímero.

Por ejemplo, el documento EP 0949975 describe dispersiones acuosas de polímeros cristalinos, y los métodos para obtenerlos. Para controlar la coherencia de una película obtenida a partir de tales dispersiones cuando se calienta por encima de la temperatura de fusión (T_m) del polímero cristalino, el polímero se ha de reticular al menos parcialmente. Sin embargo, tal composición no es adecuada para obtener una película coherente con propiedades de termosellado, puesto que el polímero reticulado impide la difusión del polímero. Un procedimiento de polimerización de dos etapas dio como resultado una morfología de núcleo-corteza, y por lo tanto se necesitaron cantidades elevadas (al menos 50% en peso del contenido polimérico total) de polímero cristalino, puesto que cantidades bajas de polímero cristalino sólo tendrían un efecto minoritario sobre el comportamiento mecánico global de la película debido a la morfología de la película.

El documento EP 0989143 describe polímeros que comprenden un monómero de cera sintética (monómeros de (met)acrilato cristizable) y un segundo monómero que se preparan usando técnicas de polimerización en dispersión. El documento EP 0989143 no describe copolímeros de bloques cristalizables.

El documento US 2004/0054108 describe un método para obtener un (co)polímero de bloques o en gradiente polimerizando de forma radicalica monómeros insaturados hasta un polímero intermedio en presencia de yodo o un agente de transferencia de cadena que contiene yodo, seguido de la polimerización de forma radicalica de monómeros en presencia del polímero intermedio de la primera etapa. Sin embargo, el yodo tiene, además de la propiedad de amarillear fuertemente y la toxicidad general de un haluro, el inconveniente de tener fuertes reacciones de sitio en entorno acuoso (véase, por ejemplo, Lacroix-Desmazes et al, "Reverse Iodine Transfer Polymerisation (RITP) in emulsion", Macromol. Symp. 2007, 248, 150-157) y un tiempo de reacción prolongado, y por lo tanto su uso puede ser indeseable para aplicaciones específicas.

El documento WO 2005/097854 describe una composición acuosa que comprende un oligómero vinílico reticulable y un polímero vinílico obtenido en presencia del oligómero vinílico, en el que el polímero es más hidrófobo que el oligómero vinílico. Sin embargo, el oligómero no es un copolímero de bloques cristizable.

El documento EP 0947527 describe un procedimiento de polimerización mediante radicales libres controlado para formar copolímeros de bloques soportados en agua mediante procedimientos de polimerización radicalica por transferencia de átomos o por transferencia de yodo degenerativa. La síntesis del copolímero de bloques tiene lugar en agua, lo que es inadecuado para obtener copolímeros de bloques vinílicos cristalizables, ya que los monómeros

vinílicos cristalizables son muy hidrófobos y no se mezclan con el agua. Incluso la adición de tensioactivo a tal sistema conduciría generalmente a una emulsión inestable. En cuanto al documento US 2004/0054108, también son válidos aquí los inconvenientes referidos al uso de yodo en la polimerización.

El documento WO 03/040192 describe un procedimiento de polimerización a partir de las etapas de polimerizar en primer lugar una mezcla sustancialmente libre de disolventes orgánicos de monómeros insaturados que comprenden al menos 70% en peso de metacrilatos, en presencia de un agente de transferencia de cadena para formar un primer polímero, y polimerizar en emulsión acuosa monómeros insaturados en presencia del primer polímero para formar una dispersión de un segundo polímero insoluble en agua. Este procedimiento de polimerización no es un procedimiento radical controlado (puesto que un agente de transferencia de cadena no es un agente de control); el polímero que resulta de tal polimerización no es un copolímero de bloques. Además, el polímero no se hace cristalizable.

El documento EP 1693392 describe un procedimiento para formar una dispersión acuosa que tiene al menos dos componentes poliméricos, uno de peso molecular elevado y otro de peso molecular bajo. Este procedimiento de polimerización no es un procedimiento radical controlado, y por lo tanto no puede producir un copolímero de bloques cristalizables.

El artículo "Synthesis of Block, Statistical, and Gradient Copolymers from Octadecyl (Meth)acrylates Using Atom Transfer Polymerisation" de Qin, S. et al, *Macromolecules*; 36:8969-8977 (2003), describe la preparación de copolímeros al azar, de bloques y en gradiente a partir de (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de octadecilo usando una polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP). Sin embargo, la ATRP tiene la desventaja de usar metales pesados, no siendo capaz de polimerizar monómeros con funcionalidad ácida, y es difícil de usar en polimerizaciones en emulsión.

La polimerización en emulsión directa de monómeros hidrófobos para obtener cristalinidad se considera difícil. El problema principal está generalmente en la incapacidad de los monómeros extremadamente hidrófobos para pasar a través de la fase acuosa para alcanzar el lugar de la polimerización. Por lo tanto, existía la necesidad de nuevas vías para preparar dispersiones acuosas que proporcionen películas que comprenden polímeros cristalizables adecuados para revestimientos o el envasado.

Hay un gran abanico de métodos de polimerización disponibles para la adaptación a polimerizaciones para obtener polímeros soportados en agua para diversas aplicaciones. Un problema encontrado a menudo en la preparación de copolímeros convencionales portados en agua es que el nivel de control sobre la arquitectura de la cadena polimérica y la composición de la cadena es a menudo insuficiente para lograr las propiedades de aplicación final deseadas.

En particular, se han investigado técnicas de polimerización radical controlada, tales como polimerización mediada por nitróxido (NMP), polimerización radical mediante transferencia de átomo (ATRP), y técnicas de transferencia degenerativa, tales como polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), como un medio para controlar la composición y arquitectura de la cadena polimérica.

Se ha encontrado sorprendentemente que, según la presente invención, se puede usar el procedimiento de polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) para sintetizar copolímeros de bloques vinílicos que contienen un bloque cristizable próximo a al menos un segundo bloque diferente; procedimiento de polimerización el cual proporciona una ruta útil para obtener dispersiones acuosas mediante la cual, preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico se une completa o parcialmente a un polímero vinílico. Tal copolímero de bloques-polímeros vinílicos, y las composiciones que los comprenden, se pueden usar para proporcionar aglutinantes poliméricos que permiten la formación de un dominio cristalino dentro de una película polimérica incluso en cantidades bajas de monómeros cristalizables. Esa cristalización todavía se produce incluso cuando se incorporan cantidades bajas de monómeros cristalizables, debido a la forma controlada como se están preparando los copolímeros de bloques; por lo tanto, tal aglutinante polimérico se puede usar para proporcionar propiedades de película tales como si contuviese mayores cantidades de monómeros cristalizables, y puede ser útil, por ejemplo, para revestimientos de películas poliméricas con propiedades de termosellabilidad.

Según la invención, se proporciona una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques-polímero vinílico cristizable que comprende:

- i) un copolímero de bloques vinílico que comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, en el que al menos un bloque cristizable $[A]$ se obtiene mediante una polimerización radical controlada de al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres; y en el que el copolímero de bloques vinílico comprende 2 a 45% en peso de monómeros vinílicos que tienen al menos una cadena lateral cristizable por peso del copolímero de bloques-polímero vinílico;

en el que los monómeros vinílicos que poseen cadenas laterales cristalizables son monómeros con

cadenas laterales que contienen en total al menos 5 veces tantos átomos de carbono como la cadena principal del monómero;

en el que el bloque cristalizable [A] tiene un grado medio de polimerización x , en el que x es un número entero en el intervalo de 3 a 80;

5 en el que el bloque [B] tiene un grado medio de polimerización y , en el que y es un número entero ≥ 3 ; y

ii) un polímero vinílico [P] obtenido mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de uno o más monómeros vinílicos en presencia del copolímero de bloques vinílico; y

en el que la relación en peso de copolímero de bloques:polímero está en el intervalo de 10:90 a 70:30.

10 Para los fines de la invención, el término "cristalizable" significa aquí el potencial de un material para cristalizar, es decir, para cambiar de un estado amorfo a un estado cristalino. Sin embargo, aunque el material puede cristalizar, no tiene que ser necesariamente cristalino. En algunos casos, la cristalización puede ocurrir a menores temperaturas, incluso por debajo de 0°C , implicando que, en aplicaciones a temperatura ambiente, el material no cristalizará o será cristalino.

15 Para los fines de la invención, la expresión "cadena" se define como una cadena lineal que contiene al menos 10 átomos de carbono (C_{10}).

Para los fines de la invención, la expresión "cadena cristalizable" significa un grupo de átomos o unidades que, si fuera por ellos, cambiaría reversiblemente del estado amorfo al estado cristalino, dependiendo de si la cadena estaba por encima o por debajo del punto de fusión.

20 Para los fines de la invención, una "cadena lateral" es un grupo de átomos o unidades que cuelgan o están lateralmente con relación a un copolímero de bloques o a un polímero.

Los términos: monómero, copolímero de bloques, polímero, agente de control, iniciador, agente de transferencia de cadena, están destinados a abarcar el singular así como el plural.

25 El copolímero de bloques y el polímero [P] se obtienen ambos a partir de monómeros etilénicamente insaturados (monómeros vinílicos), y por lo tanto también se pueden denominar como un copolímero de bloques vinílico y un polímero vinílico. La expresión: "monómero vinílico que posee cadenas laterales cristalizables" es equivalente a "monómero vinílico cristalizable".

30 Un parámetro que describe la cristalinidad es la temperatura de fusión (T_m). Las temperaturas de fusión cristalinas dadas aquí son el valor de la parte superior del pico de la primera derivada de la curva dH/dT producida usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC).

El bloque cristalizable [A] del copolímero de bloques vinílico tiene preferiblemente una temperatura de fusión $T_m \leq 110^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de -40 a 100°C , y lo más preferible en el intervalo de 35 a 70°C . Se encontró que los intervalos descritos anteriormente para la T_m del bloque cristalizable [A] son los más ventajosos a la hora de optimizar las propiedades de termosellado de los revestimientos obtenidos según la invención.

35 La T_g del polímero vinílico representa aquí la temperatura de transición vítrea, y es bien sabido que es la temperatura a la que un polímero cambia desde un estado vítreo frágil a un estado cauchoide. Los valores de T_g de los polímeros se pueden calcular usando la ecuación de Fox bien conocida. De este modo, la T_g , en grados Kelvin, de un copolímero que tiene "n" comonomeros copolimerizados se da mediante las fracciones en peso W de cada tipo de comonomero y las T_g de los homopolímeros (en grados Kelvin) derivadas de cada comonomero según la ecuación:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}.$$

La T_g calculada, en grados Kelvin, se puede convertir fácilmente a $^{\circ}\text{C}$.

Preferiblemente, la T_g del polímero vinílico es $\geq 0^{\circ}\text{C}$. Preferiblemente, la T_g del polímero vinílico es $\leq 100^{\circ}\text{C}$, y más preferiblemente $\leq 80^{\circ}\text{C}$.

45 Se encontró que los intervalos descritos anteriormente para la T_g del polímero vinílico son los más ventajosos a la hora de optimizar las propiedades de termosellado de los revestimientos obtenidos según la invención.

Los pesos moleculares medios ponderales (M_w) o los pesos moleculares medios numéricos (M_n) del copolímero de bloques vinílico y del polímero se pueden determinar usando cromatografía de permeación en gel (GPC) como se

describe más abajo.

Para los fines de la invención, el peso molecular medio numérico M_n del copolímero de bloques vinílico está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 50.000 g/mol, más preferiblemente 1.000 a 35.000 g/mol, y lo más preferible 3.000 a 25.000 g/mol. El índice de polidispersidad (PDI) se define como $PDI = M_w/M_n$. El PDI está preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 3, y más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 2,5.

Preferiblemente, el polímero [P] tiene un peso molecular medio ponderal $\leq 1.000.000$ g/mol, más preferiblemente ≤ 750.000 g/mol, y especialmente ≤ 500.000 g/mol. Preferiblemente, el polímero [P] tiene un peso molecular medio ponderal ≥ 20.000 g/mol, y más preferiblemente ≥ 50.000 g/mol.

Preferiblemente, la composición polimérica total (el copolímero de bloques y el polímero [P], cuando se unen covalentemente entre sí) tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 21.000 a 750.000 g/mol, más preferiblemente 25.000 a 500.000, y especialmente 30.000 a 400.000 g/mol.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del polímero [P] es mayor que el peso molecular medio ponderal del copolímero de bloques. Preferiblemente, la diferencia entre el M_w del polímero vinílico y del copolímero de bloques vinílico es $M_w(P) - M_w([A]_x[B]_y) \geq 5.000$ g/mol, más preferiblemente ≥ 10.000 g/mol.

Se entiende que un copolímero de bloques es un copolímero que comprende al menos dos secciones sucesivas de bloques de unidades monoméricas de diferentes constituciones químicas. Los copolímeros de bloques de la invención pueden ser por lo tanto copolímeros de dibloques, tribloques, o multibloques. Los copolímeros de bloques pueden ser lineales, ramificados, con forma de estrella o de panal, y tienen estructuras como $[A][B]$, $[A][B][A]$, $[A][B][C]$, $[A][B][A][B]$, $[A][B][C][B]$. Preferiblemente, el copolímero de bloques es un copolímero de dibloques lineal de estructura $[A][B]$, o un copolímero de tribloques lineal de estructura $[A][B][A]$. Los copolímeros de bloques pueden tener múltiples bloques [A], [B] y opcionalmente [C] en el caso en el que el copolímero de bloques se represente por ejemplo como $[A]_x[B]_y$ o $[A]_x[B]_y[C]_z$, en los que x, y y z son los grados de polimerización (DP) de los bloques [A], [B] o [C] correspondientes.

Además, cualquiera de los bloques en el copolímero de bloques podría ser un homopolímero, queriendo decir sólo un tipo de monómero, o un copolímero, queriendo decir más de un tipo de monómero.

La ventaja de preparar un tipo $[A][B]$ de copolímero de bloques vinílico vía la polimerización de RAFT, seguido de la preparación de un polímero [P], es que se obtiene una morfología controlada en la que los monómeros cristalizables se agrupan juntos en un bloque, y por lo tanto se necesita una menor cantidad de monómeros cristalizables para obtener propiedades beneficiosas para la película, como elasticidad, termosellabilidad por debajo de 100°C , y una película no pegajosa que se puede enrollar y desenrollar fácilmente. Es posible preparar sólo un copolímero de bloques vinílico que comprende principalmente monómeros vinílicos cristalizables; sin embargo, sería más bien caro, mientras que el uso sólo del polímero [P] para preparar la dispersión acuosa no aseguraría la integridad estructural al revestimiento seco por encima de la temperatura de fusión.

Una ventaja de la polimerización radicalica controlada vía el mecanismo de RAFT en, por ejemplo, una disolución es que este método de polimerización puede controlar completamente la composición de la cadena polimérica y la arquitectura de la cadena de polímeros soportados en agua. Obteniendo por ejemplo un copolímero de bloques vinílico $[A][B]$, seguido de la preparación de un polímero vinílico [P], se pueden obtener materiales aglutinantes soportados en agua para revestimientos.

El beneficio técnico de este método es la posibilidad de incorporar vía RAFT monómeros muy hidrófobos (por ejemplo acrilato de estearilo) en una dispersión acuosa de una manera muy controlada, a la vez que se mantienen propiedades como la cristalinidad.

Las dispersiones acuosas que contienen monómeros hidrófobos para obtener cristalinidad se pueden preparar mediante polimerización en emulsión (sin embargo es difícil incorporarlos mediante este método), mediante polimerización en miniemulsión (pero en general se necesita un cizallamiento elevado y/o una cantidad elevada de tensioactivo), o mediante dispersión en disolución (que puede estar libre de tensioactivo si se controla la morfología del polímero).

Después de prepararlo usando el procedimiento de polimerización mediante RAFT, el copolímero de bloques vinílico se dispersa en agua y, en una etapa separada, se lleva a cabo una polimerización en emulsión vía radicales libres, en presencia de dicha dispersión del copolímero de bloques vinílico, para obtener un copolímero de bloques-polímero vinílico cristalizable disperso en una fase acuosa. El copolímero de bloques-polímero vinílico cristalizable se puede considerar como una partícula, y el tamaño de las partículas se puede determinar por medios adecuados, por ejemplo dispersión de la luz.

El copolímero de bloques-polímero vinílico obtenido como tal puede contener cantidades bajas de material cristalizable y todavía las propiedades físicas se pueden dominar aún mediante el material cristalizable (a pesar de

estar presente en cantidades bajas), puesto que se controla la morfología del copolímero de bloques-polímero vinílico. Por ejemplo, cuando una película obtenida a partir de tal copolímero de bloques-polímero vinílico cristizable según la invención se lleva por encima de la temperatura de fusión, se pueden lograr propiedades como termosellabilidad a temperaturas menores que las películas sin polímeros cristalinos, a la vez que se mantiene la integridad estructural de la película.

Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico cristizable comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, en el que al menos un bloque cristizable [A] se obtiene mediante una polimerización radicalica controlada y al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres; y en el que el copolímero de bloques comprende:

a) 15 a 99% en peso de un bloque cristizable [A] que comprende:

- i) 50 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristizable;
- ii) 0 a 30% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
- iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;

iv) 0 a 80% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);

en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles; y

b) 1 a 85% en peso de al menos un bloque [B] que comprende:

i) 0 a 40% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristizable;

ii) 25 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;

iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;

iv) 0 a 75% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);

en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles, y en el que $a) + b) = 100\%$ en peso basado en el peso del bloque [A] y del bloque [B]; y

en el que el bloque cristizable [A] tiene un grado medio de polimerización x , en el que x es un número entero en el intervalo de 3 a 80;

en el que el bloque [B] tiene un grado medio de polimerización y , en el que y es un número entero ≥ 3 .

Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico cristizable comprende de 50 a 99% en peso, más preferiblemente 65% en peso a 99% en peso, y lo más preferible 75 a 99% en peso de un bloque cristizable [A].

Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico cristizable comprende de 1 a 50% en peso, más preferiblemente 1 a 35% en peso, y lo más preferible 1 a 25% en peso de un bloque [B].

Si el copolímero de bloques vinílico es un copolímero de bloques que comprende al menos bloques [A] y [B], los bloques [A] y [B] se pueden preparar en cualquier orden.

Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico comprende al menos un bloque [A] que consiste en un monómero vinílico que posee monómeros cristalizables; y un bloque [B] que comprende monómeros vinílicos seleccionados del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos u otros monómeros vinílicos; y opcionalmente un tercer o más bloques.

Según otra realización de la invención, se proporciona además una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques-polímero cristizable; en la que el copolímero de bloques comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, en el que al menos un bloque cristizable [A] se obtiene mediante una polimerización radicalica controlada de al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres; y en la que el copolímero de bloques vinílico comprende:

a) 15 a 99% en peso de un bloque cristizable [A] que comprende:

i) 50 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristizable;

ii) 0 a 30% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;

- iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
- iv) 0 a 80% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);
- en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles;
- b) 1 a 85% en peso de al menos un bloque [B] que comprende:
- 5 i) 0 a 40% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristalizable;
- ii) 25 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
- iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
- iv) 0 a 75% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);
- 10 en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles; y en el que $a) + b) = 100\%$ en peso basado en el peso del bloque [A] y del bloque [B]; y
- en el que el bloque cristalizable [A] tiene un grado medio de polimerización x , en el que x es un número entero en el intervalo de 3 a 80;
- en el que el bloque [B] tiene un grado medio de polimerización y , en el que y es un número entero ≥ 3 ; y
- 15 en la que el polímero vinílico [P] se prepara mediante polimerización en emulsión por radicales libres en presencia de los bloques $[A]_x[B]_y$, en la que el polímero [P] comprende:
- ii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
- iii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
- iv) 0 a 60% en peso de monómeros vinílicos distintos de i), ii), iii) y v);
- 20 v) 40 a 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} ; y
- en el que $ii) + iii) + iv) + v) = 100\%$ en peso; y
- en la que la relación en peso de copolímero de bloques:polímero está en el intervalo de 10:90 a 70:30.
- El grado medio de polimerización x (o y) se determina mediante la cantidad molar total de monómeros en el bloque [A] (o [B]) dividida entre la cantidad molar total de agente de control (por ejemplo RAFT).
- 25 Preferiblemente, el número entero x está en el intervalo de 4 a 70, más preferiblemente 5 a 60, y lo más preferible 8 a 35. Preferiblemente, el número entero y está en el intervalo de 5 a 500, más preferiblemente 10 a 300, y lo más preferible 15 a 200. Preferiblemente, $y > x$. Preferiblemente, la relación $y:x$ está en el intervalo de 10:90 a 90:10, más preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 80:20, y lo más preferible en el intervalo de 30:70 a 70:30. La ventaja de tener tal relación $y:x$ para el bloque [A] a bloque [B] es la provisión de un buen balance entre la dispersabilidad en agua, cantidad de cristalinidad y el comportamiento del revestimiento en términos de falta de pegajosidad, sensibilidad al agua y por ejemplo termosellabilidad.
- 30 Preferiblemente, la dispersión acuosa según la invención comprende en el intervalo de 10 a 70% en peso, más preferiblemente 13 a 55% en peso, y lo más preferible 15 a 45% en peso de bloques $[A]_x[B]_y$ juntos, basado en el peso de bloques $[A]_x[B]_y$ y de polímero vinílico [P]. El % en peso del copolímero de bloques vinílico que tiene una arquitectura $[A]_x[B]_y$, basado en la cantidad total de copolímero de bloques vinílico y polímero vinílico, se selecciona preferiblemente para mantener un balance óptimo entre el nivel de cristalinidad que el copolímero de bloques imparte al revestimiento y las buenas propiedades de comportamiento del revestimiento proporcionadas por el polímero vinílico [P] (por ejemplo formación de película y propiedades mecánicas).
- 35 El copolímero de bloques vinílico y el polímero vinílico derivan de monómeros vinílicos polimerizables mediante radicales libres, que también se denominan habitualmente como monómeros vinílicos, y pueden contener unidades polimerizadas de un amplio intervalo de tales monómeros vinílicos, especialmente aquellos usados habitualmente para obtener aglutinantes para la industria de revestimientos.
- 40 Los monómeros vinílicos preferidos que poseen cadenas laterales cristalizables (bloque [A] o [B], componente i) en el copolímero de bloques vinílico) son monómeros con cadenas laterales que contienen en total al menos 5 veces tantos átomos de carbono como la cadena principal del monómero, particularmente cadenas laterales que comprenden restos de polimetileno lineales que contienen 10 a 50, especialmente 14 a 22 átomos de carbono, o
- 45

- restos polimetilénicos perfluorados o sustancialmente perfluorados que contienen 10 a 50 átomos de carbono. Tales monómeros incluyen acrilatos o metacrilatos alifáticos lineales que contienen entre 12 y 50, preferiblemente entre 14 y 22 átomos de carbono, o sus monómeros equivalentes tales como acrilamidas o metacrilamidas con la misma cantidad de átomos de carbono. Otros monómeros vinílicos preferidos que poseen cadenas laterales cristalizables incluyen ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos en los que el grupo ácido carboxílico contiene entre 10 y 20 átomos de carbono. En una realización preferida, el monómero vinílico que posee cadenas laterales cristalizables se selecciona del grupo que consiste en (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de docosilo, y/o mezclas de los mismos.
- Preferiblemente, el bloque cristizable [A] comprende, en un intervalo de 75 a 100% en moles, y más preferiblemente de 90 a 100% en moles, de monómeros vinílicos que poseen cadenas laterales cristalizables.
- El contenido total de monómeros vinílicos cristalizables en el copolímero de bloques-polímero vinílico es de 2 a 45% en peso, y lo más preferible de 5 a 40% en peso.
- Los ejemplos de monómeros vinílicos cristalizables, si están presentes, en el bloque [B] pueden ser los mismos que para el bloque cristizable [A].
- El polímero vinílico [P] no contiene monómeros vinílicos cristalizables i), puesto que no pasan a través de la fase acuosa, ya que son tan hidrófobos que no se pueden polimerizar de forma adecuada mediante una polimerización en emulsión, incluso usando tensioactivo.
- Los monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua (bloque [A] y [B], componente ii) en el copolímero de bloques vinílico) pueden tener grupos funcionales no iónicos, iónicos o potencialmente iónicos, dispersables en agua. Los ejemplos de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua presentes en el bloque [B] en el copolímero de bloques vinílico pueden ser los mismos que para el bloque cristizable [A].
- Preferiblemente, los grupos dispersables en agua de los monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales iónicos o potencialmente iónicos en el copolímero de bloques vinílico no necesitan estar en su forma disociada (es decir, salina) para que sean capaces de dispersarse en agua. Si no están disociados, se consideran como grupos iónicos potenciales, que se convierten en iónicos con la disociación. Los grupos iónicos dispersables en agua están preferiblemente de forma completa o parcial en forma de una sal en la composición final de la invención. Los grupos iónicos dispersables en agua incluyen grupos catiónicos dispersables en agua tales como grupos amina básicos, grupos de amonio cuaternario, y grupos aniónicos dispersables en agua tales como grupos ácidos, por ejemplo grupos ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, y grupos ácido carboxílico.
- Los grupos iónicos dispersables en agua preferidos son aniónicos.
- Los monómeros vinílicos preferidos que poseen grupos funcionales iónicos o potencialmente iónicos dispersables en agua del componente ii) del bloque [A] en el copolímero de bloques vinílico incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, acrilato de β -carboxietilo, maleatos de monoalquilo (por ejemplo maleato de monometilo y maleato de monoetilo), ácido citracónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilbencilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácidos acrililoiloxialquilsulfónicos (por ejemplo ácido acrililoiloximetilsulfónico), ácidos 2-acrilamido-2-alquilalcanosulfónicos (por ejemplo ácido 2-acrilamido-2-metiletanosulfónico), ácidos 2-metacrilamido-2-alquilalcanosulfónicos (por ejemplo ácido 2-metacrilamido-2-metiletanosulfónico), fosfatos de mono(acrililoiloxialquilo) (por ejemplo, fosfato de mono(acrililoiloxietilo) y fosfatos de mono(3-acrililoiloxipropilo)) y fosfatos de mono(metacrililoiloxialquilo), y/o sus mezclas.
- Los monómeros vinílicos que poseen grupos no iónicos dispersables en agua son preferiblemente grupos polioxilalquilénicos colgantes, más preferiblemente grupos polioxitilénicos tales como metoxi((met)acrilato de polióxido de etileno) o (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A).
- Los monómeros vinílicos preferidos que proporcionan grupos no iónicos dispersables en agua incluyen (met)acrilatos de alcoxipolietilenglicol, (met)acrilatos de hidroxipolietilenglicol, (met)acrilatos de alcoxipolipropilenglicol y (met)acrilatos de hidroxipolipropilenglicol, preferiblemente que tienen un peso molecular medio numérico de 350 a 3000 g/mol. Los ejemplos de tales monómeros vinílicos que están comercialmente disponibles incluyen (met)acrilato de ω -metoxipolietilenglicol. Otros monómeros vinílicos que proporcionan grupos no iónicos dispersables en agua incluyen fosfato de (met)acrilamida mono(metacrililoiloxietilo).
- Preferiblemente, el bloque [A] cristizable comprende, en un intervalo de 0 a 15% en moles, más preferiblemente 0 a 5% en moles, incluso más preferiblemente 0 a 3% en moles, y lo más preferible $\leq 0,5\%$ en moles, de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua.
- Los ejemplos de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua en el polímero [P] (componente ii)) pueden ser los mismos que para los monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales

dispersables en agua del bloque [A] o [B], componente ii) en el copolímero de bloques vinílico.

Los ejemplos de monómero vinílico multietilénicamente insaturado (bloque [A] o [B], componente iii) en el copolímero de bloques vinílico) incluye diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de glicerina, dimetacrilato de glicerina, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, 1,3-butadieno, isopreno, divinilbenceno, y/o sus mezclas.

Los ejemplos de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados en el polímero (componente iii)) pueden ser los mismos que para los monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados del bloque [A] o [B], componente iii) en el copolímero de bloques vinílico.

Los ejemplos de componente iv) del bloque [B] pueden ser los mismos que para los monómeros vinílicos presentes en el bloque cristizable [A], componente iv) en el copolímero de bloques vinílico.

Los ejemplos de otros monómeros vinílicos (bloque [A] o [B], componente iv) en el copolímero de bloques vinílico) incluyen monómeros vinílicos aromáticos, tales como estireno, α -metilestireno; monómeros vinílicos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo; ésteres vinílicos de ácido versático tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca de Resolution); compuestos vinílicos heterocíclicos; ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados, tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo, y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^5-\text{COOR}^4$ en la que R^5 es H o metilo y R^4 es C_1 a C_{20} opcionalmente sustituido distinto de los definidos en el bloque cristizable [A], compuesto i), más preferiblemente alquilo de C_1 a C_8 , cicloalquilo, arilo o (alquil)arilo, que también son conocidos como monómeros acrílicos, cuyos ejemplos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo (todos los isómeros), (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de propilo (todos los isómeros), y (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y sus análogos modificados como Tone M-100 (Tone es una marca de Union Carbide Corporation), y/o sus mezclas.

Preferiblemente, el bloque cristizable [A] comprende en un intervalo de 0 a 60% en moles monómeros vinílicos distintos de los componentes i), ii) y iii).

Los ejemplos de otros monómeros vinílicos en el polímero [P] (componente iv)) incluyen 1,3-butadieno, isopreno, divinilbenceno, monómeros vinilaromáticos tales como estireno, α -metilestireno; monómeros vinílicos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; haluros vinílicos tales como cloruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo; ésteres vinílicos de ácido versático tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca de Resolution); y/o compuestos vinílicos heterocíclicos.

Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo C_1 a C_{10} en el polímero vinílico [P] (componente v)) incluyen ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^5-\text{COOR}^4$ en la que R^5 es H o metilo y R^4 está opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo de C_1 a C_8 , cicloalquilo, arilo o (alquil)arilo, que también son conocidos como monómeros acrílicos, cuyos ejemplos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo (todos los isómeros), (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de propilo (todos los isómeros).

Preferiblemente, el polímero [P] comprende, en un intervalo de 55 a 100% en peso, y más preferiblemente 70 a 100% en peso, de monómeros de (met)acrilato de alquilo C_1 a C_{10} .

Cualquiera que sea su composición química o arquitectura precisa, el copolímero de bloques vinílico se prepara según un procedimiento de polimerización radicalica controlada, llevado a cabo en presencia de un agente de control.

La expresión "polimerización radicalica controlada" se debe entender como un procedimiento de polimerización radicalica específico, también denominado por la expresión "polimerización radicalica viva", en el que se hace uso de agentes de control, de forma que las cadenas de los copolímeros de bloques vinílicos que se están formando se funcionalizan mediante grupos terminales capaces de ser reactivados en forma de radicales libres en virtud de reacciones de transferencia reversible o de terminación reversible.

Los procedimientos de polimerización radicalica controlada en los que la desactivación reversible de radicales transcurre mediante reacciones de transferencia reversible incluyen, por ejemplo, el procedimiento para polimerización radicalica controlada por agentes de control, tales como agentes de transferencia reversible del tipo ditioéster (R-S-C(=S)-R') como se describe en los documentos WO 98/01478 y WO 99/35178, el procedimiento para la polimerización radicalica controlada por agentes de transferencia reversible de tipo tritiocarbonato (R-S-C(=S)-S-

- R') como se describe, por ejemplo, en el documento WO 98/58974, el procedimiento para la polimerización radicalica controlada mediante agentes de transferencia reversible de tipo xantato ($R-S-C(=S)-OR'$) como se describe en los documentos WO 98/58974, WO 00/75207 y WO 01/42312, y el procedimiento para la polimerización radicalica controlada por agentes de transferencia reversible de tipo ditiocarbamato ($R-S-C(=S)-NR_1R_2$) como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 99/31144 y WO 99/35177.
- Tales polimerizaciones radicalicas controladas son conocidas en la técnica como polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) (documento WO 98/01478; *Macromolecules* 1998 31, 5559-5562), o polimerización mediante diseño macromolecular vía intercambio de xantatos (MADIX) (documento WO 98/58974; *Macromolecular Symposia* 2000 150, 23-32).
- La "adición-fragmentación" es un mecanismo de transferencia de cadena en dos etapas, en el que a una adición radicalica le sigue la fragmentación para generar una nueva especie radicalica.
- Cuando se prepara el copolímero de bloques vinílico de la invención en presencia del agente de control, el extremo del bloque en crecimiento está provisto con una funcionalidad específica que controla el crecimiento del bloque por medio de la desactivación reversible de radicales libres. La funcionalidad en el extremo del bloque es de tal naturaleza que puede reactivar el crecimiento del bloque en una segunda y/o tercera etapa del procedimiento de polimerización con otros monómeros vinílicos, proporcionando un enlace covalente entre, por ejemplo, un primer y segundo bloque [A] y [B] y con cualesquiera bloques opcionales adicionales.
- Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico de la invención se obtiene a partir de una polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible empleando como agente de control un agente de transferencia reversible. La ventaja de este tipo de polimerización es un control excelente sobre la arquitectura del copolímero de bloques, lo que hace posible construirlo en una cantidad baja de monómeros cristalizables en un bloque, proporcionando las mismas propiedades beneficiosas o incluso mejores que tendría una mayor cantidad del mismo tipo de material cristizable cuando se incluye en la cadena principal polimérica de una forma descontrolada.
- Los agentes de transferencia reversible pueden ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ditioésteres, tioéteres-tionas, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, xantatos, y sus mezclas.
- Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico se obtiene a partir de un procedimiento de polimerización radicalica controlada, más preferiblemente a partir de una polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, empleando un agente de control que tiene un grupo con fórmula $-S-C(=S)-$.
- Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico se obtiene a partir de un procedimiento de polimerización radicalica controlada, más preferiblemente a partir de una polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, empleando un xantato tal como ditiocarbonato de O-etil-S-(1-metoxicarbonil)etilo [$RSC(=S)-OC_2H_5$, en el que $R = -CH(CH_3)-C(=O)-OCH_3$] y/o xantato de S-(1-etoxicarboniletil)-O-etilo [$RSC(=S)-OC_2H_5$, en la que $R = -CH(CH_3)-C(=O)-OCH_2CH_3$].
- Por claridad, los agentes de control para uso en RAFT no incluyen difeniletileno, el cual, aunque es un agente de control, no se puede usar como un agente de control de RAFT, es decir, para un mecanismo de polimerización por RAFT.
- Los agentes de transferencia reversible también incluyen agentes de transferencia simétricos. Un ejemplo es un dibenciltritiocarbonato, tal como $C_6H_4CH_2-S-C(=S)-S-CH_2C_6H_4$.
- Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico se obtiene a partir de un procedimiento de polimerización radicalica controlada, más preferiblemente a partir de una polimerización mediante transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, empleando xantatos y/o dibenciltritiocarbonato.
- Los agentes de control del tipo xantato tienen constantes de transferencia bajas en la polimerización de estireno, y en particular de monómeros de tipo metacrilato, lo que puede dar como resultado una mayor polidispersidad y/o un control pobre del crecimiento de la cadena de los polímeros vinílicos resultantes, y se pueden considerar como agentes de control de RAFT menos eficaces, aunque el mecanismo real implicado es similar al mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) descrito en el documento WO 98/01478. Los agentes de transferencia reversible del tipo ditioéster, como por ejemplo derivados de ditiobenzoato de bencilo, se consideran generalmente que tienen una constante de transferencia elevada, y son agentes de control de RAFT más eficaces.
- Las constantes de transferencia se describen en el documento WO 98/01478. "Constante de transferencia de cadena" (C_{tr}) significa la relación de la constante de velocidad para la transferencia de cadena (k_{tr}) a la constante de velocidad para propagación (k_p) a conversión cero de monómero y agente de transferencia de cadena (CTA). Si se produce la transferencia de cadena por adición-fragmentación, la constante de velocidad para la transferencia de

cadena (k_{tr}) se define según lo siguiente:

$$k_{tr} = k_{add} \times [k_p / (k_{add} + k_p)]$$

en la que k_{add} es la constante de velocidad para la adición al CTA, y k_{add} y k_p son las constantes de velocidad para la fragmentación en las direcciones inversa y directa, respectivamente.

- 5 En una realización de la invención, el agente de control tiene preferiblemente una constante de transferencia $C_{tr} = (k_{add}/k_p)[k_p/(k_{add} + k_p)]$ de menos de 50, más preferiblemente menos de 20, y lo más preferible por debajo de 10.

El procedimiento para la polimerización radicalica controlada, por ejemplo, mediante agentes de control de tipo xantato se puede llevar a cabo en masa, en disolución, en emulsión, en dispersión o en suspensión. Cuando se prepara el copolímero de bloques vinílico, el procedimiento de polimerización de tipo RAFT para obtener el bloque cristalinizable [A] se lleva a cabo en disolución. El procedimiento de polimerización mediante RAFT para obtener el bloque [B] se puede llevar a cabo en masa o en disolución. Preferiblemente, el procedimiento de polimerización por RAFT para obtener el bloque [B] se lleva a cabo en disolución. La polimerización en disolución es un procedimiento de polimerización en el que todos los componentes de la reacción, incluyendo el monómero o monómeros, el iniciador y el agente de control, se disuelven en un disolvente líquido no monomérico al comienzo de la reacción. Por no monomérico se quiere decir un disolvente que no comprende monómeros, en otras palabras, el disolvente no reaccionará como parte de la polimerización. Habitualmente, el disolvente es también capaz de disolver el polímero o copolímero vinílico que se está formando. Por disolvente se quiere decir agua, disolventes orgánicos, o sus mezclas.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, ciclohexanol), ésteres (tales como acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo), disolventes cetónicos (tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona), y glicoles (tales como butilglicol). Los disolventes orgánicos más preferidos incluyen disolventes seleccionados del grupo que consiste en acetona, etanol, metiletilcetona, isopropanol, acetato de etilo, butilglicol, y sus mezclas. Preferiblemente, el disolvente aplicado para la preparación del copolímero de bloques usando el procedimiento de polimerización en dispersión con disolución comprende un disolvente orgánico con un punto de ebullición bajo y/o una velocidad elevada de evaporación, para permitir la eliminación rápida del disolvente orgánico después de la etapa de dispersión, a presión reducida. Los ejemplos de tales disolventes incluyen acetona, etanol, isopropanol, metiletilcetona y acetato de etilo.

Preferiblemente, el copolímero de bloques vinílico se prepara según un procedimiento de polimerización en dispersión con disolución, que comprende la preparación del copolímero de bloques vinílico en disolución usando un procedimiento de polimerización radicalica de tipo RAFT, y la dispersión en agua del copolímero de bloques vinílico obtenido. La dispersión en agua del copolímero de bloques vinílico se puede llevar a cabo añadiendo agua a la disolución del copolímero de bloques vinílico, o añadiendo la disolución del copolímero de bloques vinílico a agua. Opcionalmente se pueden usar tensioactivos adecuados para ayudar en el proceso de dispersión. El copolímero de bloques vinílico comprende preferiblemente una cantidad mínima de grupos dispersantes en agua, necesaria para hacer al copolímero de bloques vinílico autodispersable en agua. Después de que el copolímero de bloques vinílico se disperse en agua, el disolvente que queda se puede eliminar opcionalmente, por ejemplo a presión reducida.

Además, tras la preparación de un primer bloque, el bloque preparado se puede purificar de monómeros residuales y se puede usar subsiguientemente para polimerizar una segunda composición monomérica como un segundo bloque, o la segunda composición monomérica se puede polimerizar directamente después de que se termina la preparación del primer bloque. En este caso, al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, y lo más preferible al menos 95% en peso de la composición monomérica del primer bloque se hace reaccionar antes de que se haga reaccionar la segunda composición monomérica. El segundo bloque puede contener hasta 20% en peso (preferiblemente 10% en peso o menos) de la primera composición monomérica.

El copolímero de bloques-polímero vinílico se obtiene mediante polimerización por radicales libres acuosa de uno o más monómeros vinílicos en presencia del copolímero de bloques vinílico. El polímero se prepara preferiblemente mediante polimerización por radicales libres. La polimerización por radicales libres se puede llevar a cabo mediante técnicas bien conocidas en la técnica, por ejemplo como polimerización en emulsión, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, o polimerización en masa. Los métodos generales para preparar polímeros vinílicos acuosos se repasan en el Journal of Coating Technology, volumen 66, número 839, páginas 89 a 105 (1995). Además, la polimerización por radicales se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o como un procedimiento de polimerización semicontinuo.

El polímero vinílico [P] se prepara usando un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres en presencia del copolímero de bloques vinílico, en el que opcionalmente el grupo funcional del agente de control, situado en uno de los extremos de la cadena del copolímero de bloques vinílico $[A]_x[B]_y$, se puede desactivar o eliminar antes de la preparación del polímero vinílico [P]. Esta desactivación o eliminación opcional del agente de control se puede producir antes o después de la dispersión del copolímero de bloques vinílico, y antes o después de

la preparación del polímero vinílico. Preferiblemente, el agente de control se elimina antes de la dispersión del copolímero de bloques vinílico. Cuando se usa un agente de RAFT como agente de control, el grupo de RAFT se puede desactivar o eliminar vía, por ejemplo, reacciones de oxidación, reacciones inducidas por radicales, hidrólisis, o aminólisis. En el caso de que el grupo funcional del agente de control no se elimine, o sólo se elimine parcialmente, antes de la preparación del polímero vinílico [P], al menos parte de las cadenas del polímero vinílico [P] crecerán sobre o se unirán covalentemente a al menos parte de las cadenas del copolímero de bloques vinílico.

El copolímero de bloques vinílico y el polímero vinílico de la dispersión de la invención se unen preferiblemente de forma covalente entre sí; sin embargo, la dispersión acuosa de la invención también puede contener copolímero de bloques vinílico y libre y polímero vinílico libre. Para claridad, la cantidad total de copolímero de bloques vinílico o polímero vinílico está destinada a cubrir la unión de forma covalente así como el copolímero de bloques vinílico o el polímero vinílico libres. De la misma manera, las expresiones cantidad de monómeros en el copolímero de bloques vinílico o polímero vinílico están destinadas a cubrir la combinación de unión covalente del copolímero de bloques vinílico y el polímero vinílico, así como el copolímero de bloques vinílico o polímero vinílico libres.

Preferiblemente, la dispersión acuosa comprende:

- a) 10 a 100% en peso de copolímero de bloques-polímero vinílico unido covalentemente;
 - b) 0 a 40% en peso de copolímero de bloques vinílico libre;
 - c) 0 a 90% en peso de polímero vinílico libre;
- en la que a) + b) + c) suman 100%.

Incluso más preferiblemente, la dispersión acuosa comprende:

- a) 20 a 100% en peso de copolímero de bloques-polímero vinílico unido covalentemente;
 - b) 0 a 40% en peso de copolímero de bloques vinílico libre;
 - c) 0 a 80% en peso de polímero vinílico libre;
- en la que a) + b) + c) suman 100%.

La relación de % en peso de copolímero de bloques vinílico a polímero vinílico (ya sea que estén unidos covalentemente juntos o que estén libres) está preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 70:30, más preferiblemente 13:87 a 55:45, y lo más preferible 15:85 a 45:55.

Preferiblemente, la funcionalidad de extremo de la cadena del copolímero de bloques vinílico se retiene para ayudar a la formación del enlace covalente entre el copolímero de bloques vinílico y cualesquiera bloques opcionales adicionales y/o polímero vinílico [P]. La funcionalidad del extremo de la cadena del copolímero de bloques vinílico puede ser un grupo de RAFT (-S-C(=S)-) o un grupo tiol (-SH), o cualquier otro grupo derivado del agente de control de RAFT que pueda proporcionar la formación de un enlace covalente entre el copolímero de bloques vinílico y el polímero vinílico [P].

El polímero vinílico [P] se prepara preferiblemente usando un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres en presencia del copolímero de bloques vinílico $[A]_x[B]_y$, en el que el polímero vinílico [P] se hace crecer preferiblemente a partir de, o se injerta en, el copolímero de bloques vinílico. Preferiblemente, al menos 20% en peso, más preferiblemente $\geq 30\%$ en peso, incluso más preferiblemente $\geq 40\%$ en peso, y lo más preferible $\geq 50\%$ en peso de polímero vinílico [P] se une covalentemente al copolímero de bloques vinílico.

La formación del enlace covalente entre el copolímero de bloques vinílico y el polímero vinílico tiene lugar preferiblemente durante la preparación del polímero vinílico.

En otra realización de la invención, se proporciona un método para preparar una dispersión acuosa que comprende copolímero de bloques-polímero vinílico, en el que el copolímero de bloques vinílico comprende monómeros cristalizables, en el que dicho método comprende las siguientes etapas:

1. sintetizar en un disolvente por medio de un procedimiento de polimerización radical controlada un primer bloque cristizable [A] que comprende monómeros vinílicos que poseen cadenas laterales cristalizables, seguido de la polimerización de al menos un segundo bloque [B] para obtener un copolímero de bloques vinílico. El orden de preparación del bloque [A] y [B] también se puede invertir;
2. eliminar opcionalmente el agente de RAFT antes de dispersar en agua el copolímero de bloques vinílico;
3. dispersar en agua el copolímero de bloques, ya sea añadiendo agua al copolímero de bloques

vinílico o añadiendo el copolímero de bloques vinílico a agua, en el que el copolímero de bloques vinílico puede ser autodispersable o se puede dispersar usando tensioactivos;

4. llevar a cabo un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres en presencia de la dispersión del copolímero de bloques vinílico preparada como en la etapa 3, y

5 en el que, después de cada una de las etapas 2 a 4, el disolvente se puede eliminar de la dispersión acuosa.

Otra opción para la etapa 2 es que, después de la etapa 1, el disolvente se elimine mediante un método adecuado para obtener un polvo seco, polvo el cual se puede dispersar después en agua.

Una polimerización mediante radicales libres de monómeros vinílicos para obtener el copolímero de bloques vinílico y/o el polímero vinílico requerirá el uso de una fuente de radicales libres (es decir, un iniciador) para iniciar la polimerización. Los iniciadores adecuados que producen radicales libres incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de potasio, de sodio o de amonio, peróxido de hidrógeno, o percarbonatos; peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de acilo, incluyendo, por ejemplo, peróxido de benzoilo, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-t-butilo; peroxiésteres, tales como perbenzoato de t-butilo; y también se pueden usar mezclas. Los peroxi-compuestos se usan en algunos casos ventajosamente en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas redox) tales como piro-sulfito o bisulfito potásico o sódico, y ácido iso-ascórbico. También se pueden emplear de forma útil compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminotetraacético) como parte del sistema iniciador redox. También se pueden usar iniciadores azofuncionales. Los iniciadores azo preferidos incluyen 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo) (AMBN), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico). Es posible usar un iniciador que se reparta entre las fases acuosa y orgánica, por ejemplo una combinación de hidroperóxido de t-butilo, ácido iso-ascórbico y Fe.EDTA. Los iniciadores preferidos para la preparación del copolímero de bloques vinílico incluyen iniciadores azofuncionales, tales como, por ejemplo, AMBN y 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida). Los iniciadores preferidos para la preparación del polímero vinílico incluyen iniciadores azofuncionales tales como AMBN, 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico) y dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), e hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo, preferiblemente combinado con un agente reductor tal como ácido iso-ascórbico. La cantidad de iniciador o sistema iniciador a usar es convencional, por ejemplo en el intervalo de 0,05 a 6% en peso basado en el monómero o monómeros vinílicos totales usados. Opcionalmente se puede añadir una cantidad adicional de iniciador al final del procedimiento de polimerización, para ayudar a eliminar cualesquiera monómeros vinílicos residuales.

Se puede añadir un agente de transferencia de cadena, para controlar el peso molecular del copolímero de bloques vinílico y/o el polímero vinílico. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen mercaptanos tales como n-dodecilmercaptano, n-octilmercaptano, t-dodecilmercaptano, mercaptoetanol, tioglicolurato de iso-octilo, ácidos mercaptocarboxílicos de C₂ a C₈ y sus ésteres, tales como ácido 3-mercaptopropiónico y ácido 2-mercaptopropiónico; e hidrocarburos halogenados tales como tetrabromuro de carbono y bromotriclorometano. Preferiblemente no se añade ningún agente de transferencia de cadena durante la preparación del copolímero de bloques vinílico.

Se pueden utilizar tensioactivos a fin de ayudar a la dispersión del emulsionamiento del copolímero de bloques-polímero vinílico en agua (incluso si es autodispersable). Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales, y sus mezclas, tales como sales de Na, K y NH₄ de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH₄ de aceites sulfatados, sales de Na, K y NH₄ de ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfatos de Na, K y NH₄, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas, y sales de Na, K y NH₄ de ácidos grasos tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquílicos o (alc)arílicos enlazados a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (enlazados a su vez a grupos poliglicoléter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Los tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquílicos o (alc)arílicos enlazados a grupos de sal de amonio cuaternario. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicoléter, y preferiblemente compuestos de polióxido de etileno, como se describen en "nonionic surfactants - Physical chemistry" editado por M.J. Schick, M. Decker 1987.

Opcionalmente, el emulsionante se puede añadir al comienzo de la polimerización o como un post-estabilizador, en una cantidad de 0,5 a 5% en peso. Preferiblemente, se usa un tensioactivo catiónico o no iónico, lo más preferible, se usa un tensioactivo no iónico.

Si se desea, la dispersión acuosa de la invención se puede usar en combinación con otras composiciones poliméricas que no están de acuerdo con la invención. Adicionalmente, la composición de la invención es particularmente adecuada para uso en aplicaciones de revestimiento en las que puede proporcionar una parte clave de las composiciones o formulaciones de revestimiento. Tales composiciones de revestimiento pueden estar pigmentadas o no pigmentadas.

La dispersión acuosa de la invención puede contener ingredientes convencionales, algunos de los cuales se han mencionado anteriormente; los ejemplos incluyen pigmentos, colorantes, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes, termoestabilizantes, agentes niveladores, agentes contra la formación de cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de la radiación UV, antioxidantes, sales secantes, codisolventes orgánicos, y agentes humectantes, introducidos en cualquier etapa del proceso de producción, o subsiguientemente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en la dispersión para potenciar las propiedades pirorretardantes.

Los codisolventes orgánicos adecuados que se pueden añadir durante el proceso o después del proceso, durante las etapas de formulación, son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, xileno, tolueno, metiletilcetona, acetona, etanol, isopropanol, acetato de etilo, acetato de butilo, dietilenglicol, etilendiglicol, butilglicol, butildiglicol y 1-metil-2-pirrolidinona.

Preferiblemente, la dispersión acuosa de la invención comprende 0 a 50% en peso, más preferiblemente 0 a 40% en peso, y lo más preferible 0 a 35% en peso de codisolvente orgánico, por peso del copolímero de bloques-polímero vinílico.

El contenido de sólidos de la dispersión acuosa de la invención está preferiblemente en el intervalo de 20 a 60% en peso, y lo más preferible en el intervalo de 30 a 50% en peso.

La composición de la invención se puede usar en aplicaciones en las que pueden ser beneficiosos cambios de la propiedad, como dureza, permeabilidad y fluidez a una temperatura definida, es decir, como adhesivos, revestimientos, películas, productos cosméticos, tintas. La composición puede ser especialmente útil para incrementar, por ejemplo, la termosellabilidad que se requiere para un revestimiento de película cuando se usa con fines de empaquetamiento.

La dispersión acuosa de la invención se puede aplicar a una variedad de sustratos, incluyendo madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, y espuma, mediante cualquier método convencional, incluyendo cepillado, inmersión, revestimiento en flujo, pulverización, impresión flexográfica, impresión calcográfica, cualesquiera otros métodos de aplicación de técnicas gráficas, y similares. En el caso de un revestimiento de película termosellable, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en películas de polietileno tratado o polipropileno tratado, poliéster, poliamida, poliuretano y políácido láctico. El medio de soporte acuoso se elimina mediante secado natural o secado acelerado (aplicando calor), para formar un revestimiento.

En consecuencia, en una realización adicional de la invención, se proporciona un revestimiento o una película polimérica obtenida a partir de una dispersión acuosa de la invención.

La presente invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Excepto que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones están en una base en peso. Los pesos moleculares se determinaron mediante GPC, usando patrones de poliestireno y THF como eluyente.

Ejemplos

Copolímero de bloques vinílico 1 = copolímero de bloques de poli(ácido acrílico)-poli(acrilato de estearilo) con un grado diana de polimerización de respectivamente $y = 10$ y $x = 20$.

Copolímero de bloques vinílico 2 = copolímero de bloques de poli(ácido acrílico)-poli(acrilato de estearilo-co-acrilato de butilo) con un grado diana de polimerización de respectivamente $y = 10$ y $x = 30$.

Ejemplo 1 = composición de polímero vinílico de MMA/BA ($T_g = 10^\circ\text{C}$) preparada en presencia del copolímero de bloques vinílico 1 mediante un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres.

Ejemplo 2 = composición de polímero vinílico de MMA/BA ($T_g = 10^\circ\text{C}$) preparada en presencia del copolímero de bloques vinílico 2 mediante un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres.

Ejemplo 3 = composición de polímero vinílico de S/EA/MMA ($T_g = 50^\circ\text{C}$) preparada en presencia del copolímero de bloques vinílico 1 mediante un procedimiento de polimerización en emulsión mediante radicales libres.

En los ejemplos, se especifican las siguientes abreviaturas y términos:

DP $([A]_x[B]_y)$ = grado de polimerización (x e y respectivamente)

	AA	=	ácido acrílico
	StA	=	acrilato de estearilo (disponible de Aldrich)
	S	=	estireno
	EA	=	acrilato de etilo
5	BA	=	acrilato de butilo
	MMA	=	metacrilato de metilo
	MEK	=	metiletilcetona
	AIBN	=	2,2'-azobis(isobutironitrilo)
10	xantato 1	=	ditiocarbonato de O-etil-S-(1-metoxycarbonil)etilo (Rhodixan A1, proporcionado por Rhodia)

Copolímero de bloques vinílico 1

Síntesis de un copolímero de dibloques basado en ácido acrílico y acrilato de estearilo con un DP diana para AA de $y = 10$ y para StA de $x = 20$

Bloque [B]:

- 15 Se añadieron 470 gramos de MEK y 38,5 gramos (186 mmoles) de xantato 1 a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con un enfriador condensador, una sonda para medir la temperatura, y un dispositivo de agitación. La mezcla de reacción se desgasificó purgando con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos mientras se agitaba. La temperatura se elevó hasta 70°C, y se añadió 5% en peso de una mezcla de alimentación de monómeros de 133,8 gramos (1,86 moles) de AA y 46,7 gramos de MEK a la mezcla de reacción. Después, se
- 20 añadieron 2,6 gramos (aproximadamente 7 mmoles) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (Aldrich, 75+%) como una suspensión en 5 gramos de MEK. Después de 10 minutos, se inició la adición gradual de los otros 95% en peso restantes de la mezcla de AA/MEK. La adición tardó 4 horas bajo una corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 70°C. Al final de la alimentación de monómeros, la temperatura se elevó hasta 80°C y se mantuvo esta temperatura durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta 20°C y se extrajo una muestra
- 25 para el análisis posterior. Se encontró que la conversión de AA, según se determina con cromatografía de gases, fue 94%, y el contenido de sólidos final se determinó experimentalmente que era 30% en peso. Los análisis de GPC del producto final dieron como resultado los siguientes valores: MN = 1080 g/mol, PDI = 1,18.

Bloque cristalizable [A]:

- 30 Se añadieron 30,0 gramos de la mezcla de reacción del bloque [B] (poli(ácido acrílico) en MEK, 30% de sólidos) a un matraz de vidrio de tres bocas de 250 ml equipado con un enfriador condensador, una sonda para medir la temperatura y un dispositivo de agitación magnético. La mezcla de reacción se desgasificó purgando con oxígeno a temperatura ambiente durante 15 minutos mientras se agitaba. La temperatura se elevó hasta 75°C, y se añadieron 10% en peso de una mezcla de alimentación de monómeros de 54,0 gramos (166,4 mmoles) de StA y 65,0 gramos de MEK a la mezcla de reacción. Después, se añadieron 1,35 gramos de una disolución al 10% en peso de AIBN en MEK. Después de 30 minutos, se añadieron 10 gramos de etanol y se comenzó la adición gradual del 90% en peso
- 35 restante de la mezcla de StA/MEK. La adición tardó 4 horas bajo una corriente de nitrógeno a una temperatura controlada de 75°C. Al final de la alimentación de monómeros, se añadieron 1,35 gramos de una disolución al 10% en peso de AIBN en MEK, y la mezcla de reacción se mantuvo durante otras 5 horas a 75°C. Al final de la reacción, se añadió MEK adicional a la mezcla de reacción, después de lo cual la mezcla se enfrió dando como resultado un
- 40 material similar a un sólido blanco con un contenido de sólidos determinado experimentalmente de 44% en peso. El análisis de la mezcla de reacción final dio una conversión final de 99% para StA (determinado con análisis de cromatografía de líquidos). Los análisis de GPC del producto final dieron como resultado los siguientes valores: Mn = 6300 g/mol, PDI = 1,46.

Copolímero de bloques vinílico 2

- 45 Síntesis de un copolímero de dibloques basado en ácido acrílico y (acrilato de estearilo-co-acrilato de butilo) con un DP diana para AA de $y = 10$ y para (StA-co-BA) de $x = 30$

- El copolímero de bloques vinílico 2 se preparó a partir del bloque [B] según la misma receta y procedimiento como se da para el copolímero de bloques vinílico 1, en el que 20% en peso del StA se sustituyó por BA para la preparación de bloque cristalizable [A]. El análisis de la mezcla de reacción final dio una conversión final de 99% para StA (según se determina con cromatografía de líquidos) y 97% para BA (según se determina con cromatografía
- 50

de gases). El contenido de sólidos se determinó experimentalmente como 48% en peso. Los análisis de GPC del producto final dieron como resultado los siguientes valores: $M_n = 6015$ g/mol, $PDI = 1,40$.

Preparación de una dispersión acuosa de copolímero de bloques vinílico 1

5 Se añadieron 3,3 gramos de trietilamina a 50,0 gramos de copolímero de bloques vinílico 1 a 45°C mientras se agitaba, seguido de la adición gradual de 77 gramos de agua desmineralizada de 50°C. Se obtuvo una dispersión acuosa estable, la cual se enfrió entonces hasta 20°C. Después de la eliminación de la MEK residual y del etanol de la dispersión a presión reducida (evaporación giratoria), y de la adición extra de agua desmineralizada, se determinó experimentalmente que el contenido de sólidos final fue 20% en peso. El tamaño medio de las partículas fue 42 nm (según se determina con dispersión de la luz).

10 Preparación de una dispersión acuosa de copolímero de bloques vinílico 2

Se añadieron 4,0 gramos de trietilamina a 50,0 gramos de copolímero de bloques vinílico 2 a 45°C mientras se agitaba, seguido de la adición gradual de 70 gramos de agua desmineralizada de 50°C. Se obtuvo una dispersión acuosa estable, la cual se enfrió entonces hasta 20°C. Después de la eliminación de la MEK residual y del etanol de la dispersión a presión reducida (evaporación giratoria), y de la adición extra de agua desmineralizada, se determinó experimentalmente que el contenido de sólidos final fue 20% en peso. El tamaño medio de las partículas fue 51 nm (según se determina con dispersión de la luz).

Ejemplo 1: Síntesis de un copolímero de bloques-polímero vinílico ($T_g = 10^\circ\text{C}$) basado en el copolímero de bloques vinílico 1

20 Se añadieron 35,8 gramos de agua desmineralizada y 36,4 gramos de la dispersión acuosa de copolímero de bloques vinílico 1 preparado anteriormente (20% en agua) a un matraz de vidrio de tres bocas de 250 ml equipado con un enfriador condensador, una sonda para medir la temperatura y un dispositivo de agitación magnético. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 85°C en atmósfera de nitrógeno. A 85°C, se añadió gradualmente a la mezcla de reacción una mezcla de monómeros que consiste en total en 19,6 gramos de MMA y 16,8 gramos de BA, y una mezcla de iniciadores que consiste en total en 0,1 gramos de APS, 0,6 gramos de laurilsulfato de sodio (30% en peso en agua) y 12 gramos de agua desmineralizada durante un período de tiempo de 2 horas. Al final de la adición, el pH de la mezcla de reacción se ajustó desde aproximadamente 5,5 hasta 8 por adición de 1,5 gramos de trietilamina, y la mezcla se mantuvo entonces durante 1 hora a 85°C. La dispersión resultante se enfrió entonces hasta la temperatura ambiente. El nivel de monómero libre final total estaba por debajo de 500 ppm. En la Tabla 1, más abajo, se dan las propiedades de la dispersión final.

30 Ejemplo 2: Síntesis de un copolímero de bloques-polímero vinílico ($T_g = 10^\circ\text{C}$) basado en el copolímero de bloques vinílico 2

Se preparó un copolímero de bloques-polímero vinílico basado en el copolímero de bloques vinílico 2 usando el procedimiento y la composición de monómeros (MMA/BA, $T_g = 10^\circ\text{C}$) descritos anteriormente para el ejemplo 1, y usando la dispersión acuosa de copolímero 2 de bloques vinílico como se describe anteriormente. En la Tabla 1, más abajo, se dan las propiedades de la dispersión obtenida a partir del ejemplo 2.

Ejemplo 3: Síntesis de un copolímero de bloques-polímero vinílico ($T_g = 50^\circ\text{C}$) basado en el copolímero de bloques vinílico 1

40 Se añadieron 35,8 gramos de agua desmineralizada y 36,4 gramos de la dispersión acuosa de copolímero de bloques vinílico 1 preparado anteriormente (20% en agua) a un matraz de vidrio de tres bocas de 250 ml equipado con un enfriador condensador, una sonda para medir la temperatura y un dispositivo de agitación magnético. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 85°C en atmósfera de nitrógeno. A 85°C, se añadió gradualmente a la mezcla de reacción una mezcla de monómeros que consiste en total en 3,6 gramos de S, 12 gramos de EA y 20,7 gramos de BA, y una mezcla de iniciadores que consiste en total en 0,1 gramos de APS, 0,6 gramos de laurilsulfato de sodio (30% en peso en agua) y 12 gramos de agua desmineralizada durante un período de tiempo de 2 horas. Al final de la adición, el pH de la mezcla de reacción se ajustó desde aproximadamente 5,5 hasta 8 por adición de 1,5 gramos de trietilamina, y la mezcla se mantuvo entonces durante 1 hora a 85°C. La dispersión resultante se enfrió entonces hasta la temperatura ambiente. El nivel de monómero libre final total estaba por debajo de 500 ppm. En la Tabla 1, más abajo, se dan las propiedades de la dispersión final.

Tabla 1

Ejemplo	Copolímero de bloques vinílico	Sólidos (determinados experimentalmente)	Tamaño medio final de las partículas
1	1	37%	92 nm
2	2	37 %	103 nm
3	1	35%	60 nm

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 5 Se llevaron a cabo análisis de DSC para determinar la temperatura de fusión T_m del bloque [A] de los copolímeros de bloques vinílicos y de los copolímeros de bloques-polímeros vinílicos obtenidos. Las muestras se secaron toda la noche a 100°C, y después se dejaron durante al menos una hora a 20°C antes del análisis. En la Tabla 2, más abajo, se dan los resultados para los análisis de DSC.

Pegajosidad de la superficie de la película

- 10 A fin de determinar la pegajosidad de la superficie de la película, la muestra de ensayo se revistió sobre una carta de ajuste de Leneta usando una varilla de alambre de 100 micrómetros de diámetro. Las películas obtenidas se secaron entonces a temperatura ambiente durante 1 hora. La pegajosidad de la película se determinó entonces apretando un pulgar sobre la superficie de la película. El grado de pegajosidad de la superficie de la película se expresa en una escala de 0 a 5, siendo 0 una pegajosidad de la película muy elevada, y 5 una pegajosidad de la película muy baja.
- 15 De forma ideal, la película tiene una pegajosidad de película muy baja (5). Las películas que tuvieron una pegajosidad puntuada con 4 y 5 se enrollaron y desenrollaron fácilmente sin dañar a la película. Antes del ensayo, la película se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 1 hora, o se calentó en un horno a 60°C durante 30 minutos, después de lo cual se determinó directamente la pegajosidad. En la Tabla 2, más abajo, se dan los resultados del ensayo.

20 Termosellabilidad

- A fin de determinar la posibilidad de usar estos sistemas para revestimientos termosellables, se preparó un revestimiento sobre un sustrato de plástico, se selló a una temperatura definida, y se determinó la fuerza para separar el material tirando de él. Para este fin, se aplicó el ejemplo 3 sobre una película de polipropileno orientado revestida en un grosor de capa seca de 1 μm . La muestra se secó durante 10 segundos a 80°C, después de lo cual
- 25 se sellaron dos trozos del sustrato revestido (con los sitios revestidos uno encima del otro). Las películas se sellaron ambas durante 60 segundos a 80°C y 2 segundos a 130°C a 40 PSI (se calentaron las tenazas planas). Las películas se separaron entonces tirando de ellas usando un tensiómetro Instron. La fuerza necesaria es una medida de la sellabilidad del material. La fuerza necesaria para separar la muestra tirando de ella bajo la condición de 60 segundos a 80°C se determinó como 79 g/pulgada, y la fuerza necesaria para la condición de 2 segundos a 130°C
- 30 fue 96 g/pulgada. Este resultado mostró que es posible preparar una película sellable a partir de este material.

Tabla 2

Ejemplo	% en peso de StA en sólidos totales	T_m (°C)	Pegajosidad ¹ de la superficie de la película a 20°C	Pegajosidad ¹ de la superficie de la película a 60°C
Copolímero de bloques 1	85%	47	5	0
Copolímero de bloques 2	68%	38	5	0
Ejemplo 1	14%	46	5	4
Ejemplo 2	11%	36	5	4
Ejemplo 3	14%	46	5	5

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques-polímero vinílico cristalizable que comprende:

- i) un copolímero de bloques vinílico que comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, en el que al menos un bloque cristalizable [A] se obtiene mediante una polimerización radicalica controlada de al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres; y

en el que el copolímero de bloques vinílico comprende 2 a 45% en peso de monómeros vinílicos que tienen al menos una cadena lateral cristalizable por peso del copolímero de bloques-polímero vinílico;

en el que los monómeros vinílicos que poseen cadenas laterales cristalizables son monómeros con cadenas laterales que contienen en total al menos 5 veces tantos átomos de carbono como la cadena principal del monómero;

en el que el bloque cristalizable [A] tiene un grado medio de polimerización x , en el que x es un número entero en el intervalo de 3 a 80;

en el que el bloque [B] tiene un grado medio de polimerización y , en el que y es un número entero ≥ 3 ; y

- ii) un polímero vinílico [P] obtenido mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de uno o más monómeros vinílicos en presencia del copolímero de bloques vinílico; y

en el que la relación en peso de copolímero de bloques:polímero está en el intervalo de 10:90 a 70:30.

2. Una dispersión acuosa según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques comprende 15 a 99% en peso de un bloque cristalizable [A] que comprende:

i) 50 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristalizable;

ii) 0 a 30% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;

iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;

iv) 0 a 80% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);

en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles.

3. Una dispersión acuosa según la reivindicación 1 ó 2, en la que el copolímero de bloques comprende 1 a 85% en peso de al menos un bloque [B] que comprende:

i) 0 a 40% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristalizable;

ii) 25 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;

iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;

iv) 0 a 75% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);

en el que $i) + ii) + iii) + iv) = 100\%$ en moles.

4. Una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero vinílico [P] comprende:

ii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;

iii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;

iv) 0 a 60% en peso de monómeros vinílicos distintos de i), ii), iii) y v);

v) 40 a 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} ; y

en el que $ii) + iii) + iv) + v) = 100\%$ en peso.

5. Una dispersión acuosa según la reivindicación 1, que comprende un copolímero de bloques-polímero vinílico cristalizable que comprende:

- a) 15 a 99% en peso de un bloque cristalizable [A] según la reivindicación 2;
- b) 1 a 85% en peso de al menos un bloque [B] según la reivindicación 3;
- en el que $a) + b) = 100\%$ en peso basado en el peso del bloque [A] y del bloque [B];
- y un polímero vinílico [P] según la reivindicación 4.
- 5 6. Una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el M_w del polímero vinílico [P] es mayor que el M_w del copolímero de bloques vinílico.
7. Una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la T_m del bloque cristalizable [A] es $\leq 110^\circ\text{C}$.
- 10 8. Una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero vinílico [P] tiene una T_g calculada $\geq 0^\circ\text{C}$.
9. Una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
- a) 10 a 100% en peso de copolímero de bloques-polímero vinílico unido covalentemente;
- b) 0 a 40% en peso de copolímero de bloques vinílico cristalizable libre;
- c) 0 a 90% en peso de polímero vinílico libre;
- 15 en la que $a) + b) + c)$ suman 100%.
10. Una dispersión acuosa según la reivindicación 9, en la que el copolímero de bloques-polímero vinílico unido covalentemente tiene un $M_w \geq 21.000$ g/mol.
11. Una dispersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de control se selecciona del grupo que consiste en ditioésteres, tioéteres-tonas, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, xantatos, y sus mezclas.
- 20 12. Un procedimiento para preparar una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques-polímero cristalizable, en el que el copolímero de bloques comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, que comprende las siguientes etapas:
- 25 i) sintetizar al menos un bloque cristalizable [A] mediante una polimerización radicalica controlada de al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres;
- en el que el copolímero de bloques vinílico comprende 2 a 45% en peso de monómeros vinílicos que tienen al menos una cadena lateral cristalizable por peso del copolímero de bloques-polímero vinílico;
- 30 en el que los monómeros vinílicos que poseen cadenas laterales cristalizables son monómeros con cadenas laterales que contienen en total al menos 5 veces tantos átomos de carbono como la cadena principal del monómero;
- ii) dispersar en agua el copolímero de bloques;
- 35 iii) sintetizar un polímero vinílico [P] mediante la polimerización en emulsión por radicales libres de uno o más monómeros vinílicos en presencia de la dispersión del copolímero de bloques preparada en la etapa ii);
- en el que la relación en peso de copolímero de bloques:polímero está en el intervalo de 10:90 a 70:30.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12 para preparar una dispersión acuosa que comprende un copolímero de bloques-polímero cristalizable, en el que el copolímero de bloques comprende al menos bloques $[A]_x[B]_y$, en el que al menos un bloque cristalizable [A] se obtiene mediante una polimerización radicalica controlada de al menos un monómero vinílico vía un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) en disolución, en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres; y en el que el copolímero de bloques comprende:
- 40 a) 15 a 99% en peso de un bloque cristalizable [A] que comprende:
- i) 50 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristalizable;

- ii) 0 a 30% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
 iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
 iv) 0 a 80% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);
 en el que i) + ii) + iii) + iv) = 100% en moles; y
- 5 b) 1 a 85% en peso de bloque [B] que comprende:
 i) 0 a 40% en moles de monómeros vinílicos que poseen al menos una cadena lateral cristizable;
 ii) 25 a 100% en moles de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
 iii) 0 a 5% en moles de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
 iv) 0 a 75% en moles de monómeros vinílicos distintos de i), ii) y iii);
- 10 en el que i) + ii) + iii) + iv) = 100% en moles, y en el que a) + b) = 100% en peso basado en el peso del bloque [A] y del bloque [B]; y
 en el que el bloque cristizable [A] tiene un grado medio de polimerización x, en el que x es un número entero en el intervalo de 3 a 80;
- 15 en el que el bloque [B] tiene un grado medio de polimerización y, en el que y es un número entero ≥ 3 ; y
 en el que el polímero vinílico [P] se prepara mediante polimerización en emulsión por radicales libres en presencia de los bloques $[A]_x[B]_y$, en el que el polímero [P] comprende:
 ii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales dispersables en agua;
 iii) 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos multietilénicamente insaturados;
- 20 iv) 0 a 60% en peso de monómeros vinílicos distintos de i), ii), iii) y v);
 v) 40 a 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} ; y
 en el que ii) + iii) + iv) + v) = 100% en peso; y
 en la que la relación en peso de copolímero de bloques:polímero está en el intervalo de 10:90 a 70:30.
14. Una dispersión acuosa obtenida u obtenible a partir del procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13.
- 25 15. Una película cristizable obtenida de una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 14.
16. Un sustrato revestido con un revestimiento que comprende una dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 14.
17. Un sustrato según la reivindicación 15 termosellado a una temperatura en el intervalo de 50 a 150°C.
- 30 18. Uso de una película cristizable según la reivindicación 15 para el envasado.