

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 940**

51 Int. Cl.:
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04803524 .0**
96 Fecha de presentación: **04.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1701987**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de polímeros en bloques en miniemulsión**

30 Prioridad:
08.12.2003 DE 10357533

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.

72 Inventor/es:
LICHT, Ulrike;
ANTONIETTI, Markus y
LANDFESTER, Katharina

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 940 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de polímeros en bloques en miniemulsión

5 La invención se refiere a una dispersión acuosa de un copolímero en bloques constituido por un poliaducto o policondensado (abreviado polímero I) por una parte, y un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales (abreviado polímero II), caracterizada porque

- el polímero I es obtenible mediante reacción de sus compuestos de partida en miniemulsión,

- uno de los compuestos de partida del polímero I es un iniciador para la polimerización a través de radicales, y

- la obtención del polímero II se efectúa en presencia de este iniciador.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de copolímeros en bloques y al empleo de los copolímeros en bloques.

Habitualmente se obtienen poliuretanos mediante reacción de sus compuestos de partida (isocianatos y compuestos reactivos con isocianatos) en un disolvente orgánico. Mediante dispersión del poliuretano obtenido en agua se obtiene una denominada dispersión secundaria.

15 Se pueden obtener dispersiones de poliuretano también directamente mediante reacción de los compuestos de partida en fase acuosa (dispersiones primarias).

Esto es posible mediante el procedimiento de polimerización en miniemulsión descrito en la WO 02/064657.

En este procedimiento se emulsionan los compuestos de partida en agua en presencia de cantidades reducidas de un compuesto hidrófobo con una solubilidad en agua menor que 10^{-7} g/l de agua (a 21°C).

20 El tamaño de gotitas se ajusta a 50 hasta 500 nm mediante procedimientos conocidos. Mediante la presencia de la sustancia hidrófoba no se produce el efecto de maduración de Ostwald (crecimiento de las gotitas hasta la separación de fases).

En las gotitas se pueden hacer reaccionar más bien los compuestos de partida para dar poliuretanos, con tamaño de gotita más o menos constante. De este modo se obtienen dispersiones primarias de poliuretano.

25 De modo correspondiente se pueden obtener también polímeros mixtos de poliuretano y un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales en miniemulsión. Según la DE-A-10241294 (PF 53898), a tal efecto se añaden iniciadores habituales para la polimerización a través de radicales a la mezcla de compuestos de partida de poliuretano y de monómeros polimerizables a través de radicales.

30 Son deseables copolímeros en bloques definidos con peso molecular elevado, para conseguir una buena formación de película y buenas propiedades técnicas de aplicación. En especial es deseable una transparencia elevada de las películas formadas y un nivel de propiedades de las propiedades mecánicas, por ejemplo de la resistencia a la tracción y la elasticidad de las películas, que corresponden en lo posible a las propiedades de poliuretano puro.

El empleo de iniciadores azoicos, que están unidos a poliuretano, se describe, por ejemplo, en la EP-A-522675 o la DE-A-4123223 para la obtención de copolímeros en bloques.

35 Por consiguiente, era tarea de la presente invención una dispersión acuosa de copolímeros con las propiedades citadas anteriormente. También era tarea de la invención un procedimiento sencillo para su obtención.

Correspondientemente se encontró la dispersión acuosa definida al inicio.

En el caso de dispersiones de la presente solicitud se trata de dispersiones primarias, que son obtenibles mediante reacción de compuestos de partida del copolímero en bloques en fase acuosa en miniemulsión, como se describe en la DE-A-10241294.

40 A tal efecto, los compuestos de partida se emulsionan en agua con ayuda de compuestos tensioactivos, por ejemplo emulsionantes o coloides de protección.

Es esencial el empleo concomitante de compuestos hidrófobos como coestabilizadores.

ES 2 382 940 T3

Estos coestabilizadores tienen una solubilidad en agua preferentemente menor que 10^{-5} , de modo especialmente preferente menor que 10^{-6} , de modo muy especialmente preferente menor que 10^{-7} g/litro de agua a 21°C, 1 bar.

La cantidad de coestabilizadores puede ascender, por ejemplo, a 0,1 hasta 10 partes en peso, en especial 1 a 3 partes en peso respecto a 100 partes en peso de compuestos de partida.

- 5 Como coestabilizadores entran en consideración, por ejemplo, hidrocarburos, como hexadecano, hidrocarburos halogenados, silanos, siloxanos, aceites hidrófobos (aceite de oliva), o también compuestos de partida para el poliuretano, en tanto tengan la hidrofobia necesaria.

El tamaño de partícula de las gotitas emulsionadas de compuestos de partida asciende preferentemente a 50 hasta 500 nm.

- 10 El tamaño de partícula se puede ajustar mediante métodos conocidos, como homogeneizado en homogeneizadores de alta presión, o aplicación de ultrasonido.

La dispersión obtenida, como la emulsión de compuestos de partida, tiene un tamaño de partícula preferentemente de 50 a 500 nm, de modo especialmente preferente 100 a 300 nm.

- 15 El copolímero en bloques dispersado en la fase acuosa está constituido por un poliaducto o policondensado, abreviado polímero I, y un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales (abreviado polímero II).

En el caso del poliaducto o policondensado se puede tratar, por ejemplo, de un poliéster, poliuretano, poliurea, poliamida, ácido poliamídico o resina epoxídica.

Preferentemente se trata de un poliuretano.

El poliuretano está constituido preferentemente por:

- 20 a) poliisocianatos

b) polioles, de los cuales

b₁) un 10 a un 100 % en moles, referido a la cantidad total de polioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,

- 25 b₂) un 0 a un 90 % en moles, referido a la cantidad total de polioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

c) monómeros diferentes a los monómeros (a) y (b), con al menos un grupo isocianato, o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, que portan además al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo,

d) en caso dado otros monómeros diferentes a los monómeros (a) a (c), con al menos 2 grupos reactivos frente a isocianato, de los cuales al menos un grupo es un grupo amino primario o secundario o un grupo mercapto,

- 30 e) en caso dado compuestos monovalentes diferentes a los monómeros (a) a (d), con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxílico alcohólico, un grupo amino primario o secundario, o un grupo isocianato.

En especial se deben citar como monómero (a) diisocianatos $X(NCO)_2$, representando X un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

- 40

Tales diisocianatos son adquiribles en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son especialmente significativas las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en especial es apropiada la mezcla constituida por un 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y un 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además son

ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos, como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, como diisocianato de hexametileno, o IPDI, ascendiendo la proporción de mezcla preferente de isocianatos alifáticos respecto a aromáticos a 4 : 1 hasta 1 : 4.

5 También se pueden emplear concomitantemente poliisocianatos con más de 2 grupos isocianato. Entran en consideración, por ejemplo, isocianatos y biurets, por ejemplo de diisocianato de hexametileno.

Para la síntesis de poliuretanos, además de los citados anteriormente, también se puede emplear como compuestos isocianatos que no portan otros grupos isocianato encapsulados, por ejemplo grupos uretdiona, además de los grupos isocianato libres.

10 Respecto a una buena formación de película y elasticidad entran en consideración como polioles (b) particularmente polioles de peso molecular elevado (b1), que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, de modo preferente de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol. En este caso se trata del peso molecular promedio en número Mn. Mn se produce mediante determinación del número de grupos terminales (índice de OH).

15 En el caso de los polioles (b1) se puede tratar de polioles de poliéster, que son conocidos, por ejemplo, por Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, páginas 62 a 65. Preferentemente se emplean polioles de poliéster, que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores, o sus mezclas, para la obtención de polioles de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y ser substituidos y/o insaturados, en caso dado, por ejemplo, por átomos de halógeno. Cítense como
20 ejemplos a tal efecto: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros. Son preferentes ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

30 Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropan-1,3-diol, metilpentanodioles, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número entero de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos a tal efecto etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además es preferente neopentilglicol.

35 Además, en caso dado también entran en consideración dioles de policarbonato, como se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular citados como componentes estructurales para los polioles de poliéster.

40 En caso dado se pueden emplear concomitantemente también polioles de poliéster a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales apropiadas, que presentan grupos hidroxilo terminales. Como lactonas entran en consideración preferentemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, siendo z un número de 1 a 20, y pudiendo estar substituido un átomo de H de una unidad metileno también mediante un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos e-caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil-e-caprolactona, así como sus mezclas. Componentes iniciadores apropiados son, por ejemplo, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular citados anteriormente como componente estructural para los polioles de poliéster. Son especialmente preferentes los correspondientes polímeros de e-caprolactona. También
45 se pueden emplear dioles de poliéster o dioles de poliéter inferiores como iniciadores para la obtención de polímeros de lactona. En lugar de polímeros de lactonas se pueden emplear también los correspondientes policondensados, equivalentes desde el punto de vista químico, de ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

50 Los polioles de poliéter son obtenibles en especial mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo misma, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos, en caso dado en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Son especialmente preferente óxido de polipropileno, politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo de 500 a 4500.

Sólo corresponden a b₁) polioles de poliéter que están constituidos por óxido de etileno en menos de un 20 % en peso. Dioles de poliéter con al menos un 20 % en peso son dioles de poliéter hidrófilos que cuentan entre los monómeros c).

5 En caso dado, también se pueden emplear concomitantemente polihidroxioléfinas, preferentemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, α,ω -dihidroxipolimetacrilato o α,ω -dihidroxipoliacrilato como monómeros (c1). Tales compuestos son conocidos, a modo de ejemplo, por la EP-A 0622378. Otros polioles apropiados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

10 La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos se pueden aumentar si se emplean como dioles (b), además de los dioles (b₁), dioles de bajo peso molecular (b₂), con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol.

Como monómeros (b₂) se emplean sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta citados para la obtención de polioles de poliéster, siendo preferentes los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de carbono y un número par de átomos de carbono, así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol.

15 Como polioles b₂) entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropan-1,3-diol, metilpentanodiolos, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Son preferentes alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, siendo x un número entero de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos a tal efecto etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además es preferente neopentilglicol.

20 La fracción de polioles (b₁), referida a la cantidad total de dioles (b), asciende preferentemente a un 10 hasta un 100 % en moles, y la fracción de monómeros (b₂), referido a la cantidad total de dioles (b), asciende a un 0 hasta un 90 % en moles. La proporción de dioles (b₁) respecto a los monómeros (b₂) asciende de modo especialmente preferente a 0,1 : hasta 5 : 1, de modo especialmente preferente 0,2 : 1 a 2 : 1.

25 Para mejorar la dispersabilidad en agua de poliuretanos, los poliuretanos pueden contener monómeros (c) diferentes a los componentes (a), (b) y (d), que portan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y además al menos un grupo hidrófilo o un grupo que se puede transformar en un grupo hidrófilo.

30 Tales monómeros hidrófilos se pueden emplear ciertamente de modo concomitante, pero no son necesarios para una miniemulsión estable. El contenido en grupos iónicos es preferentemente menor que 100 mmoles por 1000 g de poliuretano, el poliuretano no contiene monómeros c) preferentemente.

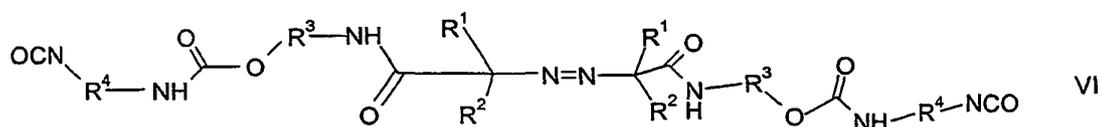
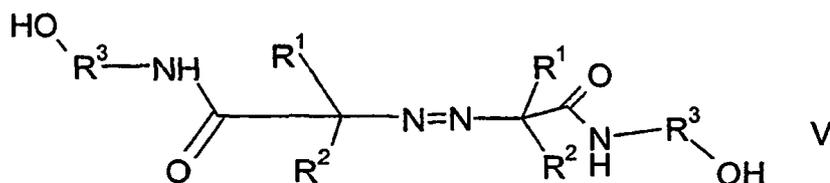
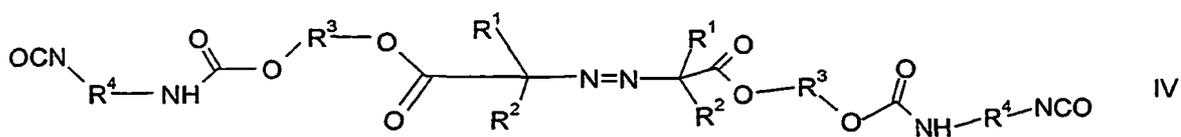
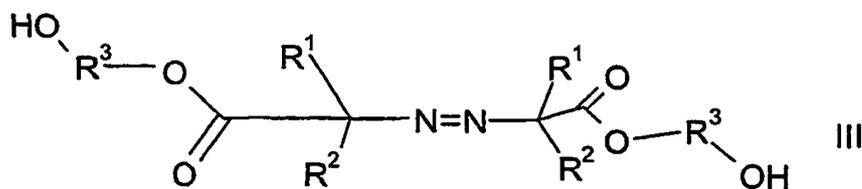
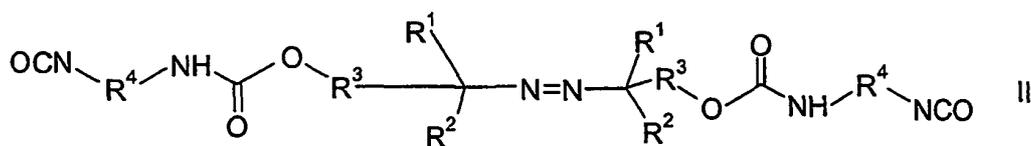
Los monómeros (d), que son diferentes a los monómeros (a) a (c), y que son, en caso dado, también componentes de poliuretano, sirven en general para el reticulado o la prolongación de cadenas.

Alcoholes con una valencia más elevada que 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o reticulado, son, por ejemplo, trimetilpropano, glicerina o azúcar.

35 Además entran en consideración monoalcoholes que portan, además del grupo hidroxilo, otro grupo reactivo frente a isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina. Poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean sobre todo si la prolongación de cadenas, o bien el reticulado, tienen lugar en presencia de agua, ya que las aminas reaccionan con isocianatos generalmente más rápido que alcoholes o agua. Esto es frecuentemente necesario si se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con peso molecular elevado.

40 Aminas apropiadas a tal efecto son generalmente aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados a partir del grupo constituido por grupos amino primarios y secundarios. Son ejemplos a tal efecto diaminas, como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas, como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

50 Las aminas se pueden emplear también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetiminas (véase, por ejemplo, la CA-A 1 129 128), quetazinas (véase, por ejemplo, la US-A 4 269 748) o sales amínicas (véase la US-A 4 292 226). También oxazolidinas, como se emplean, a modo de ejemplo, en la US-A 4 192 937, representan poliaminas encapsuladas, que se pueden emplear para la obtención de poliuretanos según la invención para la prolongación de cadenas de prepolímeros.



5

En estas fórmulas, las variables tienen el siguiente significado:

R¹: átomo de H o grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un átomo de H o grupo metilo,

R²: grupo CN o grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10 R³, R⁴: independientemente entre sí, grupo orgánico divalente con hasta 30 átomos de carbono, preferentemente con 2 a 20 átomos de carbono. En la fórmula I y II, R³ puede ser también un enlace sencillo, es decir, en este caso se suprime R³.

En el caso del iniciador se puede tratar de un poliisocianato (a), un poliol (b), u otros monómeros (c) a (e), según tipo de grupos reactivos y su número.

15 La fracción de iniciadores en el polímero I se ajusta en último término a la cantidad deseada de polímero II en el copolímero en bloques, ya que el iniciador iniciará la obtención del polímero II.

El contenido del iniciador en el polímero I asciende preferentemente a 0,1 hasta 100 partes en peso, o 0,1 a 10 partes en peso, de modo especialmente preferente 0,1 a 5 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 0,3 a 3 partes en peso respecto a 100 partes en peso de polímero II.

20 El polímero II se puede obtener mediante polimerización a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros).

El polímero está constituido por los denominados monómeros principales en al menos un 40 % en peso, o en al menos un 60 % en peso, preferentemente en al menos un 80 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 90 % en peso.

5 Los monómeros principales son seleccionados a partir de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

10 Se deben citar, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo con un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En especial también son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo.

Esteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo.

15 Como compuestos aromáticos de vinilo entran en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno. Son ejemplos de nitrilo acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica substituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Se deben citar como éteres vinílicos, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Es preferente éter vinílico de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono.

20 Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos cítense butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros principales son preferentes acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en especial acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y compuestos aromáticos vinílicos, en especial estireno y sus mezclas.

25 Son muy especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno, así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Son preferentes grupos ácido carboxílico. Cítense, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

30 Otros monómeros son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, (met)acrilamida.

Como otros monómeros cítense además mono(met)acrilato de feniloxietilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino, como (met)acrilato de 2-aminoetilo.

Como otros monómeros cítense también monómeros reticulantes.

35 En especial, el polímero está constituido por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en al menos un 60 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 80 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 95 % en peso.

40 La fracción de polímero I en el copolímero en bloques asciende preferentemente a un 5 hasta un 95 % en peso, de modo especialmente preferente un 20 a un 80 % en peso. La fracción de polímero II asciende correspondientemente a un 5 hasta un 95 % en peso, de modo especialmente preferente un 20 a un 80 % en peso, referido al copolímero en bloques (correspondientemente a la suma ponderal de polímero I y II).

De modo muy especialmente preferente, la fracción de polímero I y II asciende a un 40 hasta un 60 % en peso en cada caso.

La obtención de la dispersión de copolímero en bloques se efectúa preferentemente mediante polimerización en miniemulsión. Este procedimiento se describió ya al inicio.

Se puede proceder de modo que en primer lugar se haga reaccionar los compuestos de partida del polímero I para dar polímero I, y a continuación se efectúe la reacción de compuestos de partida del polímero II en presencia del polímero I.

- 5 La poliadición de componentes (a) a (e) para la obtención de poliuretano se efectúa preferentemente a temperaturas de reacción hasta 130°C a presión normal o bajo presión, en especial a temperaturas hasta 100°C bajo presión normal.

En una forma de ejecución preferente se forma una miniemulsión de todos los compuestos de partida de los polímeros I y II, y se lleva a cabo la reacción de todos los compuestos de partida para dar el copolímero en bloques en un paso de procedimiento.

- 10 El copolímero en bloques obtenido tiene un peso molecular elevado y una estructura en bloques homogénea. Propiedades técnicas de aplicación ventajosas son especialmente una transparencia elevada y buenas propiedades mecánicas de las películas obtenidas.

En especial se pueden formar películas a partir de las dispersiones ya a bajas temperaturas, por ejemplo a temperaturas por debajo de 50°C, en especial a temperatura ambiente (21°C) a presión normal.

- 15 Las dispersiones tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, en especial una buena adherencia sobre sustancias habituales constituidas por metal, material sintético o madera.

Las dispersiones son apropiadas convenientemente como agente aglutinante para pegamentos, masas para juntas, agentes de revestimiento, agentes de acabado de cuero o revestimientos de papel.

- 20 Las dispersiones son convenientemente apropiadas también como agente aglutinante para preparados cosméticos, por ejemplo spray para el cabello, gel para peluquería, esmalte de uñas, maquillaje o champú.

En especial se pueden emplear también como agentes dispersantes para productos sólidos orgánicos o inorgánicos, o como agentes de transferencia de fases, en especial en mezclas de polímeros.

Ejemplo 1

- 25 Se mezclaron 6,1 g de p-THF 1000 con 0,4 g de azoiniciador VA085 de la firma WAKO (2,2'-azobis(N-butanol-2-il)-2-metilpropionamida), 4 g de estireno, 0,2 g de hexadecano y 1,63 g de IPDI, y se agitaron rápidamente con una disolución de 2,17 g de Steinapol NLS en 27,9 g de agua completamente desalinizada. Después se sometió a tratamiento sónico bajo refrigeración con un baño de hielo 2 minutos con un Branson Sonifier W 450 con un 100 % de amplitud y un 50 % de pulso. Después se añadieron 2 gotas de DBTL y se calentó 5 h a 60°C. Después se aumentó la temperatura 5 h a 72°C, después de nuevo 5 h a 95°C. Ya no se pudo determinar olor a estireno. Tras filtración a través de 40 my se determinó el contenido en producto sólido en un 29,2 %. Tamaño de partícula: 150 nm.
- 30

Ejemplo 2

- 35 Se mezclaron 6,2 g de p-THF 1000 con 0,358 g de azoiniciador VA086 de la firma WAKO (2,2'-azobis(2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida), 4,1 g de estireno, 0,2 g de hexadecano y 1,65 g de IPDI, y se agitaron rápidamente con una disolución de 2,19 g de Steinapol NLS en 28,1 g de agua completamente desalinizada. Después se sometió a tratamiento sónico bajo refrigeración con un baño de hielo 2 minutos con un Branson Sonifier W 450 con un 100 % de amplitud y un 50 % de pulso. Después se añadieron 2 gotas de DBTL y se calentó 5 h a 60°C. Después se aumentó la temperatura 5 h a 72°C, después de nuevo 5 h a 95°C. Ya no se pudo determinar olor a estireno. Tras filtración a través de 40 my se determinó el contenido en producto sólido en un 27,6 %. Tamaño de partícula: 148 nm.
- 40

REIVINDICACIONES

- 1.- Dispersión acuosa de un copolímero en bloques constituido por un poliaducto o policondensado (abreviado polímero I) por una parte, y un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales (abreviado polímero II), caracterizada porque
- 5 - el polímero I es obtenible mediante reacción de sus compuestos de partida en miniemulsión,
- uno de los compuestos de partida del polímero I es un iniciador para la polimerización a través de radicales, y
- la obtención del polímero II se efectúa en presencia de este iniciador.
- 2.- Dispersión acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque en el caso del polímero I se trata de un poliuretano, y en el caso de los correspondientes compuestos de partida se trata de isocianatos y compuestos reactivos con isocianato.
- 10 3.- Dispersión acuosa según la reivindicación 2, caracterizada porque en el caso del iniciador se trata de azocompuestos con al menos un grupo isocianato, o un grupo reactivo frente a isocianato.
- 4.- Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la cantidad de iniciador como compuesto de partida para polímero I asciende a 0,1 hasta 10 partes en peso respecto a 100 partes en peso de polímero II.
- 15 5.- Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la cantidad de polímero I asciende a un 5 hasta un 95 % en peso, referido al copolímero en bloques.
- 6.- Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en el caso del polímero I se trata de un poliuretano, y el poliuretano como componente del copolímero en bloques está constituido por
- 20 a) poliisocianatos
- b) polioles, de los cuales
- b₁) un 10 a un 100 % en moles, referido a la cantidad total de polioles (b), presentan un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,
- 25 b₂) un 0 a un 90 % en moles, referido a la cantidad total de polioles (b), presentan un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- c) monómeros diferentes a los monómeros (a) y (b), con al menos un grupo isocianato, o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, que portan además al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo,
- d) en caso dado otros monómeros diferentes a los monómeros (a) a (c), con al menos 2 grupos reactivos frente a isocianato, de los cuales al menos un grupo es un grupo amino primario o secundario o un grupo mercapto,
- 30 e) en caso dado compuestos monovalentes diferentes a los monómeros (a) a (d), con un grupo reactivo, en cuyo caso se trata de un grupo hidroxílico alcohólico, un grupo amino primario o secundario, o un grupo isocianato.
- 7.- Dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el polímero II está constituido en al menos un 40 % en peso por los denominados monómeros principales, seleccionados a partir de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.
- 35 8.- Procedimiento para la obtención de una dispersión acuosa de un copolímero en bloques constituido por un poliaducto o policondensado (abreviado polímero I) por una parte, y un polímero obtenible mediante polimerización a través de radicales (abreviado polímero II) por otra parte, caracterizado porque
- 40 - el polímero I se obtiene mediante reacción de sus compuestos de partida en miniemulsión,
- uno de los compuestos de partida del polímero I es un iniciador para la polimerización a través de radicales, y

- la obtención del polímero II se efectúa en presencia de este iniciador.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se forma una miniemulsión a partir de los compuestos de partida del polímero I y los monómeros del polímero II, y la reacción de compuestos de partida y monómeros para dar copolímeros en bloques se efectúa en miniemulsión.

5 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque la miniemulsión tiene un tamaño de gotita de monómero de 50 a 500 nm.

11.- Empleo de la dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 en agentes de revestimiento, pegamentos, agentes de impregnado o masas para juntas.