

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 367**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2009 PCT/EP2009/050514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2009 WO09090252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2009 E 09701865 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2235080**

54 Título: **Copolímeros de bloque reticulables de base de agua obtenidos usando RAFT**

30 Prioridad:

17.01.2008 EP 08000827

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

19.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHELLEKENS, MICHAEL ARNOLDUS
JACOBUS;
NABUURS, TIJS;
GEURTS, JOHN y
OVERBEEK, GERARDUS CORNELIS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 367 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

Copolímeros de bloque reticulables de base de agua obtenidos usando RAFT

5 Esta invención se refiere a un proceso para obtener un copolímero de bloque reticulable de base de agua y un polímero y el uso de dicho copolímero de bloque reticulable de base de agua-polímeros.

10 Para recubrimientos, la reticulación es ventajosa cuando se requieren determinadas propiedades, tales como propiedades mecánicas mejoradas, resistencia frente a disolventes o tintes o adhesión mejorada. Se ha descubierto que especialmente para polímeros de base de agua preparados usando un proceso de polimerización en emulsión, parece que una cantidad significativa de monómeros reticulables se polimerizan en la fase acuosa ya que dichos monómeros funcionales a menudo muestran una alta solubilidad en agua. Como resultado, hay una incorporación no homogénea de monómeros reticulables, que produce reticulaciones intramoleculares y eficaces (es decir, cortos). Además, una gran fracción de cadenas poliméricas no contiene ninguna funcionalidad de reticulación, que da menores densidades de reticulación y malas propiedades finales de película. Un aumento en la densidad de reticulación puede obtenerse mediante el uso de niveles mayores de monómeros reticulables ya que esto aumenta la posibilidad de que cada cadena polimérica tenga al menos un monómero reticulable incorporado. Sin embargo, el uso de altos niveles de monómeros reticulables para conseguir buenas propiedades finales de aplicación tales como resistencia, se considera indeseable desde un punto de vista económico y puede ser perjudicial para las propiedades finales.

20 Otro problema a menudo encontrado en la preparación de copolímeros de base de agua convencionales es que el nivel de control sobre la arquitectura de la cadena polimérica y la composición de la cadena a menudo es insuficiente para obtener las propiedades deseadas finales de aplicación. Por ejemplo, a veces puede ser deseable tener una funcionalidad de reticulación en únicamente un segmento de un polímero (tal como un bloque) y tener una composición monomérica diferente en otro segmento del polímero, donde a menudo el segundo segmento tendrá una funcionalidad específica, tal como, por ejemplo, repelencia del agua o promoción de la adhesión. Este será a menudo el caso cuando el objetivo es preparar compatibilizantes, en cuyo caso la composición de cada segmento polimérico en general será bastante diferente y pueden usarse diferentes tipos de funcionalidades de reticulación en cada segmento.

25 Además, a menudo es deseable una combinación de buena resistencia y elasticidad, por ejemplo, cuando se usa cualquier recubrimiento resultante sobre sustratos flexibles o naturales (madera, cuero). En sustratos en los que puede ser difícil adherir los recubrimientos, a menudo hay un deseo de aplicar recubrimientos que combinen buena resistencia con buena adhesión.

30 Sin embargo, la reticulación a menudo tendrá un efecto negativo sobre la adhesión.

35 Sería deseable tener un proceso que permita la preparación de polímeros de base de agua con estructura y composición macromolecular definida, donde cada cadena tenga alguna funcionalidad de reticulación, y donde la composición polimérica obtenida pueda proporcionar la combinación deseada de propiedades de aplicación como buena formación de película, buenas propiedades mecánicas y buena adhesión.

40 Hay una amplia posibilidad de métodos de polimerización disponibles para la adaptación a polimerizaciones para preparar polímeros de base de disolvente. En técnicas de polimerización de radicales controladas, particulares tales como polimerización de radicales mediada por nitróxido (NMP), polimerización de radicales de transferencia de átomos (ATRP) y técnicas de transferencia degenerativas tales como polimerización por transferencia de cadenas de adición-fragmentación reversible (RAFT) se han investigado como medio para controlar la composición y arquitectura de las cadenas poliméricas.

45 El documento DE 102004044087 divulga un polímero funcionalizado o adhesivo de contacto que contiene uno o más polímeros funcionalizados con un alto contenido de unidades monoméricas funcionales/reticulables y una distribución de peso molecular especial en que la diferencia entre el peso molecular máximo y el peso molecular mínimo es preferiblemente de menos de 15 000.

50 El documento DE 102004023637 divulga la preparación de adhesivos sensibles a la presión reticulados que comprende polimerización de adición de radicales libre de dos fases o múltiples fases de al menos dos monómeros copolimerizables en presencia de uno o más mercaptanos polivalentes, produciendo copolímeros de bloque que contienen una o más unidades de tioéter polivalentes; recubrimiento del polímero desde estado fundido en un soporte; y reticulación del polímero en el soporte por irradiación con radiación ultravioleta.

55 El documento WO 03/055919 divulga un método para preparar una dispersión acuosa de partículas poliméricas, que comprende preparar una dispersión que tiene una fase acuosa continua, una fase orgánica dispersada que comprende uno o más monómeros etilénicamente insaturados y un agente de RAFT anfífilo como un estabilizante para dicha fase orgánica, y polimerizar dicho uno o más monómeros etilénicamente insaturados bajo el control de dicho agente de RAFT anfífilo para formar dicha dispersión acuosa de partículas poliméricas.

El documento WO 01/77198 (Du Pont) divulga copolímeros de bloque preparados por RAFT en que un bloque debe ser insoluble para formar una dispersión de micelas. No hay divulgación de una preparación de un polímero adicional en presencia del copolímero de bloque.

5 El documento EP 1801127 (Goodyear) describe copolímeros de bloque anfífilos preparados por RAFT en medio acuoso y sin un tensoactivo polimérico. Estos copolímeros no son homogéneos ya que no todos los bloques se preparan en el mismo disolvente.

10 El documento US 2004/0006151 divulga un adhesivo sensible a la presión fundido en caliente que es de base de disolvente y comprende un copolímero de bloque P(A/C)-P(B)-P(A/C), en el que P(B) es un polímero formado a partir del componente B y el componente B comprende al menos un monómero B1, teniendo P(B) una temperatura de transición vítrea no mayor de 0 °C, P(A/C) representa un bloque copolimérico de componente A/C, que comprende al menos dos monómeros A1 y C1, teniendo P(A/C) una temperatura de transición vítrea de 20 °C a 15 175 °C y C1 comprende al menos un grupo funcional habilitado para reticulación. Ni el polímero P(A/C) ni P(B) se preparan por polimerización en emulsión.

20 El documento EP 1803754 (Cordis) describe copolímeros de bloque que pueden prepararse por RAFT, que tienen bloques hidrófilos, hidrófobos y biológicamente activos y se usan para recubrir dispositivos médicos. Estas composiciones se reticulan de forma fotoactiva y los polímeros no se preparan por polimerización en emulsión.

25 Lubnin *et al.* en Surface Coatings Intern. Part B: Coatings Transactions, 2006, vol. 89 B4, páginas 269-380 informan sobre la polimerización de una mezcla monomérica que contiene DAAM mediante un proceso de disolución/dispersión. La mezcla monomérica que contiene DAAM (MMA/BA/DAAM/MAA = 50/38/8/4) se polimerizó con AMBN en EtOH o IPA en presencia de un agente de RAFT de ditiocarbamato para obtener un copolímero aleatorio.

30 Monteiro en Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 370-374 informa sobre copolímeros de bloque de RAFT que contienen metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) en forma de un copolímero de bloque XY, con Y = estireno y X = BA-co-AAEM, realizando polimerización en emulsión de RAFT mediada por xantatos.

35 Se ha descubierto sorprendentemente que de acuerdo con la presente invención el proceso de polimerización por transferencia de cadenas de adición-fragmentación reversible (RAFT) proporciona una ruta útil para preparar copolímeros de bloque reticulables que contienen un bloque reticulable al lado de al menos un segundo bloque diferente. Estos copolímeros de bloque pueden proporcionar recubrimientos de base de agua con propiedades de reticulación ventajosas sin la necesidad de altos niveles de monómeros funcionales de reticulación costosos. La polimerización por RAFT realizada en, por ejemplo, una solución homogénea, evita la homopolimerización indeseable de monómeros reticulables con una alta solubilidad en agua y proporciona la posibilidad de controlar completamente la composición de la cadena polimérica y la arquitectura de la cadena de los polímeros reticulables de base de agua. Preparando un tipo [A]_x[B] de copolímero de bloque, preferiblemente seguido por la preparación de polímero P, pueden mediarse los problemas anteriores, y pueden obtenerse composiciones poliméricas de base de agua que tienen la combinación deseada de propiedades de aplicación como, por ejemplo, buena formación de película, buenas propiedades mecánicas y buena adhesión.

45 De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso como se describe en las reivindicaciones para obtener una composición reticulable que no es biológicamente activa de base de agua, que comprende un copolímero de bloque que comprende al menos bloques [A]_x[B]_y y un polímero P, teniendo la composición de copolímero de bloque-polímero un valor ácido ≤ 150 mgKOH por gramo de copolímero de bloque-polímero, donde al menos el bloque [A] y [B] se obtiene por una polimerización de radicales controlada de al menos un monómero etilénicamente insaturado mediante un mecanismo de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) en solución en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libre;

donde el bloque [A] comprende:

- 55 i) de un 0 a un 50 % en moles, preferiblemente de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
- ii de un 50 a un 100 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
- 60 iii) de un 0 a un 50 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ (preferiblemente alquilo C₁₋₁₂) y monómeros estirénicos;
- iv) de un 0 a un 35 % en moles, preferiblemente de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);

donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %;

el bloque [A] tiene un parámetro de Hansch < 1,5; y

65 el bloque [A] tiene un grado promedio de polimerización x, donde x es un número entero de 3 a 80;

donde el bloque [B] comprende:

- i) de un 5 a un 80 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
- ii) de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
- iii) de un 20 a un 95 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ (preferiblemente alquilo C₁₋₁₂) y monómeros estirénicos;
- iv) de un 0 a un 35 % en moles, preferiblemente de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);

donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %;

el bloque [B] tiene un parámetro de Hansch $\geq 1,5$; y

el bloque [B] tiene un grado promedio de polimerización y , donde y es un número entero ≥ 10 , donde $y > x$;

y

donde el polímero P se obtiene en presencia del copolímero de bloque por un proceso de polimerización en emulsión; y comprende:

- i) de un 0 a un 5 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
- ii) de un 0 a un 5 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
- iii) de un 80 a un 100 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ (preferiblemente alquilo C₁₋₁₂) y monómeros estirénicos;
- iv) de un 0 a un 10 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);

donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %.

El grado promedio de polimerización x (o y) se determina por la cantidad molar total de monómeros en el bloque [A] (o [B]) dividida por la cantidad molar total de agente de control (RAFT).

Preferiblemente, el copolímero de bloque reticulable, preferiblemente la composición de copolímero de bloque reticulable-polímero obtenida por el proceso de la invención tiene un valor ácido ≤ 100 y más preferiblemente ≤ 50 mgKOH por gramo de copolímero de bloque-polímero.

Preferiblemente, la parte de copolímero de bloque del copolímero de bloque reticulable-polímero tiene un valor ácido de 15 a 200 mgKOH por gramo de copolímero de bloque.

Preferiblemente, la parte de polímero del copolímero de bloque reticulable-polímero obtenido por el proceso de la invención tiene un valor ácido ≤ 50 , más preferiblemente < 15 y especialmente < 10 mgKOH por gramo de polímero.

Preferiblemente, el copolímero de bloque reticulable-polímero obtenido por el proceso de la invención comprende de un 2 a un 65 % en peso de bloque [A] y de un 35 a 98 % en peso de bloque [B] basado en el peso de los bloques [A] y [B].

Preferiblemente, la composición de copolímero de bloque reticulable-polímero obtenida por el proceso de la invención comprende de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferiblemente de un 2 a un 40 % en peso y mucho más preferiblemente de un 3 a un 35 % en peso de bloques [A][B] juntos, basado en el peso de los bloques [A][B] y el polímero P.

El número entero x es de 3 a 80, preferiblemente de 5 a 50, más preferiblemente de 5 a 40.

El número entero y es igual o mayor de 10, preferiblemente el número entero y es de 10 a 400, más preferiblemente de 10 a 200, mucho más preferiblemente de 10 a 150.

La composición de copolímero de bloque reticulable-polímero obtenida del proceso de la invención puede contener bajas cantidades de monómeros de reticulación y aún las propiedades físicas pueden estar todavía dominada por los monómeros de reticulación a pesar de las bajas cantidades.

El producto formado después de la polimerización en emulsión de polímero P en presencia del copolímero de bloque que comprende los bloques [A]_x[B]_y, puede existir en diferentes realizaciones cada una de las cuales está abarcada por las expresiones "composición de copolímero de bloque-polímero" y "copolímero de bloque-polímero" como se usa en este documento. Sin el deseo de limitarse a teoría alguna, las realizaciones no limitantes incluyen donde el copolímero de bloque-polímero puede comprender una mezcla física de polímero P y el copolímero [A][B] (o regiones del mismo) donde estos ingredientes están en contacto íntimo, pero no unidos de forma sustancialmente covalente entre sí, el polímero P puede obtenerse en su totalidad o en parte de monómeros sin reaccionar [A] y/o [B] presentes en el copolímero; el resto o restos del polímero P y copolímero [A][B] pueden formar enlaces directamente

durante la polimerización en emulsión para formar reticulación (opcionalmente adicional) de la composición; las combinaciones adecuadas o cualquiera de las posibilidades anteriores y/u otras, que se entenderán bien por un experto en la materia. Se prefiere que el copolímero y el polímero P formen al menos algunos enlaces covalentes.

5 Los términos monómero, polímero, copolímero de bloque, agente de control, iniciador, bloque pretenden cubrir el singular, así como el plural.

El término "comprender", como se usa en este documento, se entenderá que indica que la lista que sigue no es exhaustiva y puede incluir o no cualquier otro artículo adecuado adicional, por ejemplo, una o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales según lo apropiado.

El término "alquilo" o su equivalente (por ejemplo, "alqu") como se usa en este documento, puede remplazarse fácilmente, cuando sea apropiado y salvo que el contexto indique claramente lo contrario, por términos que abarcan cualquier otro grupo hidrocarbonado tales como los descritos en este documento (por ejemplo, que comprenden dobles enlaces, triples enlaces, restos aromáticos (tales como, respectivamente, alqueno, alquino y/o arilo) y/o combinaciones de los mismos (por ejemplo, aralquilo), así como cualquier especie hidrocarbonada multivalente que una dos o más restos (tales como radicales de hidrocarbilo bivalentes), por ejemplo, alqueno).

Las expresiones "sustituyente opcional" y/o "opcionalmente sustituido", como se usan en este documento (salvo que vaya seguido por una lista de otros sustituyentes) significa el uno o más de los siguientes grupos (o sustitución por estos grupos): carboxi, sulfo, sulfonilo, formilo, hidroxilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, metilo, metoxi y/o combinaciones de los mismos. Estos grupos opcionales incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los grupos mencionados anteriormente (por ejemplo, amino y sulfonilo si están unidos directamente entre sí representan un grupo sulfamilo). Sustituyentes opcionales preferidos comprenden: carboxi, sulfo, hidroxilo, amino, mercapto, ciano, metilo, halo, trihalometilo y/o metoxi, siendo más preferidos metilo, cloro, hidroxilo y carboxi.

Un grupo radical o resto mencionado en este documento (por ejemplo, como sustituyente) puede ser un radical multivalente o monovalente salvo que se establezca lo contrario o el contexto indique claramente lo contrario (por ejemplo, un resto hidrocarbilo bivalente que une otros dos restos). Sin embargo, cuando se indica en este documento, dichos grupos monovalentes o multivalentes aún pueden comprender también sustituyentes opcionales. Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en que la cadena en su totalidad o en parte puede ser lineal, ramificada y/o formar un anillo (incluyendo anillos espiro y/o condensados). El número total de determinados átomos se especifica para determinados sustituyentes, por ejemplo, un "resto C1-N" significa un resto que comprende de 1 a N átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas de este documento, si uno o más sustituyentes no se indican adheridos a ningún átomo particular en un resto (por ejemplo, en una posición particular a lo largo de una cadena y/o anillo), el sustituyente puede remplazar cualquier H y/o puede estar ubicado en cualquier posición disponible en el resto que sea químicamente adecuada y/o eficaz en las aplicaciones descritas en este documento.

Como se usan en este documento, los términos químicos (diferentes a los nombres para compuestos identificados específicamente) que comprenden características que se dan en paréntesis, tales como (alquil)acrilato, (met)acrilato y/o (co)polímero indican que esa parte en paréntesis es opcional según indique el contexto como, por ejemplo, el término (met)acrilato indica tanto metacrilato como acrilato.

Determinados restos, especies, grupos, unidades de repetición, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se usan en algunas o todas de la invención como se describe en este documento pueden existir (salvo que el contexto indique en este documento lo contrario) como una o más formas diferentes tales como cualquiera de las de la siguiente lista no exhaustiva: estereoisómeros (tales como enantiómeros (por ejemplo, forma E y/o Z), diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (por ejemplo, formas ceto y/o enol), conformeros, sales, zwitteriones, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos corona, ciptandos/criptatos, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, compuestos intersticiales, complejos de ligando, complejos organometálicos, complejos no estequiométricos, aductos π , solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones poliméricas [tales como homo o copolímeros, polímeros aleatorios, de injerto y/o de bloque, polímeros lineales y/o ramificados (por ejemplo, en estrella y/o con ramificaciones laterales), polímeros reticulados y/o en red, polímeros obtenibles por unidades de repetición di y/o trivalentes, dendrímeros, polímeros de diferente tacticidad (por ejemplo, polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polímeros (tales como formas intersticiales, formas cristalinas y/o formas amorfas), diferentes fases, soluciones sólidas; y/o combinaciones de los mismos y/o mezclas de los mismos cuando sea posible. La presente invención comprende y/o usa todas estas formas que son eficaces en las aplicaciones descritas en este documento.

Los valores dados en este documento para cada uno de los parámetros usados para definir la invención (tales como los números enteros x e y) cuando se dan como un intervalo incluyen los números en ambos extremos de cada intervalo.

65

Se entiende que un copolímero de bloque es un copolímero que comprende al menos dos secciones sucesivas de bloques de unidades monoméricas de diferentes constituciones químicas. Los copolímeros de bloque de la invención, por lo tanto, pueden ser copolímeros de dibloque, tribloque o multibloque. Los copolímeros de bloque pueden ser lineales, ramificados, en estrella o en peine, y tienen estructuras como [A][B], [A][B][A], [A][B][C], [A][B][A][B], [A][B][C][B]. Preferiblemente, el copolímero de bloque es un copolímero de dibloque lineal de estructura [A][B], o un copolímero de tribloque lineal de estructura [A][B][A]. Los copolímeros de bloque pueden tener múltiples bloques [A], [B] y opcionalmente [C] en cuyo caso el copolímero de bloque está representado como, por ejemplo, [A]_x[B]_y o [A]_x[B]_y[C]_z, donde x, y y z son los grados de polimerización (DP) de los bloques correspondientes [A], [B] o [C].

Además, cualquiera de los bloques en el copolímero de bloque podría ser un homopolímero, lo que significa que únicamente un tipo de monómero, o un copolímero, que significa más de un tipo de monómero. En caso de un tipo de copolímero de bloque, la composición podría ser aleatoria o de tipo gradiente, dependiendo de las condiciones de procesamiento usadas. Se entiende que un bloque con una composición de gradiente es un bloque que tiene una composición monomérica que cambia continuamente a lo largo del bloque.

El copolímero de bloque puede ser oligomérico, que comprende únicamente unas pocas unidades de repetición (tal como hasta 10), donde típicamente cualquier cambio en el número de unidades de repetición puede afectar significativamente a las propiedades globales del oligómero. Como alternativa, el copolímero de bloque puede ser un polímero con muchas más unidades de repetición en que típicamente un pequeño cambio en el número de unidades de repetición en el polímero tiene poco o ningún efecto en las propiedades del polímero.

La expresión "polimerización de radicales controlada" debe entenderse como un proceso de polimerización de radicales específico, también indicado por la expresión "polimerización de radicales vivos", en que se hace uso de agentes de control, de modo que las cadenas poliméricas que se están formando se funcionalicen por grupos finales que pueden reactivarse en forma de radicales libres en virtud de la transferencia reversible o reacciones de terminación reversibles.

Los procesos de polimerización de radicales controlada en que la desactivación reversible de radicales prosigue por reacciones de transferencia reversibles incluyen, por ejemplo, el proceso para la polimerización de radicales controlada por agentes de control, tales como agentes de transferencia reversible del tipo ditióéster (R-S-C(=S)-R') como se describe en el documento WO 98/01478 y el documento WO 99/35178, el proceso para la polimerización de radicales controlada por agentes de transferencia reversible de tipo tritiocarbonato (R-S-C(=S)-S-R') como se describe en, por ejemplo el documento WO 98/58974, el proceso para la polimerización de radicales controlada por agentes de transferencia reversible de tipo xantato (R-S-C(=S)-OR') como se describe en el documento WO 98/58974, el documento WO 00/75207 y el documento WO 01/42312, y el proceso para la polimerización de radicales controlada por agentes de transferencia reversible de tipo ditiocarbamato (R-S-C(=S)-NR₁R₂) como se describe, por ejemplo, en el documento WO 99/31144 y el documento WO 99/35177.

Dichas polimerizaciones de radicales controladas se conocen en la técnica como polimerización de transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) (documento WO 98/01478; *Macromolecules* 1998 31, 5559-5562) o polimerización de diseño macromolecular mediante intercambio de xantatos (MADIX) (documento WO 98/58974; *Macromolecular Symposia* 2000 150, 23-32).

La "adición-fragmentación" es un mecanismo de transferencia de cadenas de dos etapas en el que una adición de radical va seguida por la fragmentación para generar una nueva especie de radical.

Cuando se prepara, por ejemplo, un copolímero de bloque en presencia del agente de control, el final del bloque en crecimiento se proporciona con una funcionalidad específica que controla el crecimiento del bloque mediante desactivación de radicales libres reversible. La funcionalidad al final del bloque es de tal naturaleza que puede reactivar el crecimiento del bloque en una segunda y/o tercera fase del proceso de polimerización con otros monómeros etilénicamente insaturados que proporcionan un enlace covalente entre, por ejemplo, un primer y segundo bloque [A] y [B] y con cualquier bloque opcional adicional.

Preferiblemente, la funcionalidad final de la cadena del copolímero de bloque [A]_x[B]_y se retiene para ayudar con la formación del enlace covalente entre el copolímero de bloque [A]_x[B]_y y cualquier bloque opcional adicional y/o polímero P.

Preferiblemente, el copolímero de bloque se obtiene a partir de un proceso de polimerización de radicales controlada que emplea como agente de control un agente de transferencia reversible. Los agentes de transferencia reversible pueden ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ditióésteres, tioéteres-iones, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, xantatos y mezclas de los mismos.

Los agentes de transferencia reversible también incluyen agentes de transferencia simétrica con dos grupos funcionales. Un ejemplo es un dibenciltritiocarbonato tal como C₆H₅CH₂-S-C(=S)-S-CH₂C₆H₅.

Los agentes de control del tipo xantato tienen bajas constantes de transferencia en la polimerización de estirenos y en particular monómeros de tipo metacrilato que pueden producir una mayor polidispersidad y/o escaso control del crecimiento de la cadena de los polímeros de vinilo resultantes y pueden considerarse agentes de control de RAFT menos eficaces, aunque el mecanismo real implicado es similar al mecanismo de transferencia de cadenas 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 ditobenzoato de bencilo, en general se considera que tienen una constante alta de transferencia 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 la propagación (k_p) a conversión cero de monómero y agente de transferencia de cadena (CTA). Si la transferencia de cadena se produce por adición-fragmentación, la constante de velocidad para la transferencia de cadena (k_{tr}) se define del siguiente modo:

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

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

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

Preferiblemente, el copolímero de bloque se obtiene a partir de un proceso de polimerización de radicales controlada, que emplea un agente de control que tiene un grupo con fórmula $-S-C(=S)-$.

Preferiblemente, el copolímero de bloque se obtiene a partir de un proceso de polimerización de radicales controlada que emplea xantatos y/o dibenciltritiocarbonato.

Preferiblemente, el copolímero de bloque se obtiene a partir de un proceso de polimerización de radicales controlada que emplea un xantato tal como O-etil-S-(1-metoxicarbonil)etiliditiocarbonato $[RSC(=S)-OC_2H_5]$ donde $R = -CH(CH_3)-C(=O)-OCH_3$.

Por motivos de claridad, los agentes de control para su uso en RAFT no incluyen difeniletileno que, aunque es un agente de control, no puede usarse como agente de control de RAFT, es decir, para un mecanismo de polimerización de RAFT.

Los ejemplos de grupos funcionales de reticulación incluyen grupos que pueden tomar parte, por ejemplo, en la autooxidación, reticulación de bases de Schiff y reacciones de condensación de silano. Otros mecanismos de reticulación conocidos en la técnica incluyen los proporcionados por la reacción de grupos epoxi con grupos amino, ácido carboxílico o mercapto, la reacción de grupos mercapto con grupos etilénicamente insaturados tales como grupos fumarato y acrilóilo, la reacción de grupos epoxi enmascarados con grupos amino o mercapto, la reacción de isotiocianatos con aminas, alcoholes o hidracinas, la reacción de aminas (por ejemplo, etilendiamina u óxidos de polialquileo terminados en amina multifuncionales) con grupos [beta]-diceto (por ejemplo, acetoacetoxi o acetoamida) para formar enaminas.

Por reticulación mediante autooxidación se entiende que la reticulación se produce por una oxidación que se produce en presencia de aire y habitualmente implica un mecanismo de radicales libres y está preferiblemente catalizada por metales produciendo reticulaciones covalentes. Por reticulación de bases de Schiff se entiende que la reticulación tiene lugar mediante la reacción de uno o más grupos funcionales carbonilo, donde por un grupo funcional carbonilo en este documento se entiende un grupo aldo o ceto e incluye un grupo carbonilo enólico tal como se encuentra en un grupo acetoacetilo con un grupo funcional de amina y/o hidracina reactiva de carbonilo (o amina bloqueada y/o hidracina bloqueada). Por condensación de silano se entiende la reacción de alcóxidos de silano o grupos SiOH en presencia de agua, para dar enlaces siloxano mediante la eliminación de agua y/o alcoholes (por ejemplo, metanol) durante el secado de la composición de recubrimiento acuosa.

Los ejemplos de componente i) incluyen unidades monoméricas etilénicamente insaturadas (preferiblemente, que tienen al menos 3 átomos de carbono, por ejemplo, de 3 a 30 átomos de carbono) que albergan grupos funcionales de reticulación tales como grupos funcionales hidroxilo, carboxi, silano, anhídrido, epoxi, acetoacetoxi, ácido graso insaturado, (met)acrilóilo, (met)alilo, amida ácida, isocianato, ceto y/o aldehído, más preferiblemente unidades monoméricas etilénicamente insaturadas (opcionalmente, uno o más monómeros etilénicamente insaturados C_{1-18}) que albergan grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y/o epoxi. Los ejemplos de unidades monoméricas que albergan grupos funcionales de reticulación incluyen acetoacetoxietilmetacrilato, metilvinilcetona, diacetona acrilamida, (met)acroleína, anhídrido maleico, glicidil (met)acrilato, monómeros de alcóxidos de silano tales como gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, ácido (met)acrílico, hidroxialquil (met)acrilatos tales como hidroxietil

(met)acrilato, 2-hidroxiopropil (met)acrilato, 4-hidroxibutil (met)acrilato y sus análogos modificados como Tone M-100 (Tone es una marca registrada de Union Carbide Corporation) y/o mezclas de los mismos.

5 Preferiblemente, las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación se seleccionan del grupo de diacetona acrilamida e hidroxialquil (met)acrilatos.

10 Por motivos de claridad, los monómeros que también pueden proporcionar algunas propiedades de dispersión en agua, pueden comprender hidroxialquil (met)acrilatos tales como hidroxietil (met)acrilato (HE(M)A), se consideran en este documento monómeros etilénicamente insaturados que proporcionan grupos funcionales de reticulación.

15 Los ejemplos de componente i) también incluyen monómeros multietilénicamente insaturados tales como alilacrilato.

20 Preferiblemente el bloque [A] comprende de un 0 a un 30 % en moles, más preferiblemente de un 0 a un 20 % en moles, mucho más preferiblemente de un 0 a un 10 % en moles y especialmente preferido un 0 % en moles de componente i).

25 Preferiblemente, el bloque [B] comprende de un 7 a un 50, más preferiblemente de un 10 a un 35 % en moles de componente i).

30 Los ejemplos de componente ii) incluyen unidades monoméricas etilénicamente insaturadas (preferiblemente que tienen al menos 3 átomos de carbono, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono) que albergan grupos funcionales no iónicos, iónicos o potencialmente iónicos de dispersión en agua. Preferiblemente, los grupos funcionales de dispersión en agua que albergan grupos funcionales iónicos o potencialmente iónicos tienen que estar en su forma disociada (es decir, sal) para lograr su acción de dispersión en agua. Si no se disocian, se consideran grupos iónicos potenciales que pueden llegar a ser iónicos tras la disociación. Los grupos iónicos de dispersión en agua preferiblemente están completa o parcialmente en forma de una sal en la composición final de la invención. Los grupos iónicos o potencialmente iónicos de dispersión en agua incluyen grupos catiónicos de dispersión en agua tales como grupos amina básicos, grupos de amonio cuaternario y grupos aniónicos de dispersión en agua tales como grupos ácidos, por ejemplo, grupos de ácido fosfórico, grupos de ácido sulfónico y grupos de ácido carboxílico.

35 También hay monómeros funcionales potencialmente iónicos que pueden llegar a ser catiónicos tras la adición de ácido, tal como dimetilaminoetil (met)acrilato, dimetilamino propil (met)acrilato y dimetilamino propil (met)acrilamida. Dichos monómeros funcionales potencialmente iónicos pueden contribuir a la adhesión mejorada y también pueden mejorar la estabilidad o aspecto sobre sustratos específicos tales como madera.

40 Preferiblemente, cualquier grupo iónico de dispersión en agua es un grupo aniónico de dispersión en agua.

45 Las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas preferidas que albergan grupos funcionales iónicos o potencialmente iónicos de dispersión en agua incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, β -carboxietilacrilato, maleatos de monoalquilo (por ejemplo, maleato de monometilo y maleato de monoetilo), ácido citracónico, ácido estirenosulfónico, estirenosulfonato de sodio, ácido vinilbencilsulfónico, ácido vinilsulfónico, vinilsulfonato de sodio, ácidos acriloloxialquilsulfónicos (por ejemplo, ácido acriloloximetilsulfónico), ácidos 2-acrilamido-2-alquilalcano sulfónicos (por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metiletanosulfónico), ácidos 2-metacrilamido-2-alquilalcano sulfónicos (por ejemplo, ácido 2-metacrilamido-2-metiletanosulfónico), mono(acriloloxialquil)fosfatos (por ejemplo, mono(acriloloxietil)fosfato y mono(3-acriloloxipropil)fosfatos) y mono(metacriloloxialquil)fosfatos y/o mezclas de los mismos.

50 Por motivos de claridad, los monómeros que también pueden proporcionar algunas propiedades de reticulación tales como ácido (met)acrílico, en este documento se consideran monómeros que proporcionan grupos funcionales de dispersión en agua.

55 Las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua también pueden incluir unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos no iónicos de dispersión en agua tales como grupos de polioxilalquilenos colgantes, más preferiblemente grupos de polioxi-etileno tales como metoxi((met)acrilato de poli(óxido de etileno)), hidroxipolietilenglicol (met)acrilatos, alcoxilopropilenglicol (met)acrilatos e hidroxipolipropilenglicol (met)acrilatos, preferiblemente que tienen un peso molecular promedio en número de 350 a 3000 g/mol. Los ejemplos de dichos monómeros etilénicamente insaturados que están disponibles en el mercado incluyen ω -metoxipolietilenglicol (met)acrilato. Otros monómeros de vinilo que proporcionan grupos no iónicos dispersables en agua incluyen (met)acrilamidamono (metacriloloxetil)fosfato y acrilamida.

60 Preferiblemente, las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua se seleccionan del grupo que consiste en grupos funcionales iónicos de dispersión en agua o potencialmente iónicos de dispersión en agua con un pKa < 4,5, grupos no iónicos de dispersión en agua y mezclas de los mismos.

65

Preferiblemente, el bloque [A] comprende de un 0 a un 35 % en moles, más preferiblemente de un 0 a un 25 % en moles y mucho más preferiblemente de un 2 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos no iónicos de dispersión en agua.

5 Preferiblemente, el bloque [B] comprende de un 0 a un 16 % en moles, más preferiblemente de un 0 a un 12 % en moles y mucho más preferiblemente de un 2 a un 7 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos no iónicos de dispersión en agua.

10 Preferiblemente, el bloque [A] comprende de un 70 a un 100, más preferiblemente de un 75 a un 95 % en moles de componente ii).

Preferiblemente, el bloque [B] comprende de un 0 a un 10 % en moles de componente ii).

15 Ejemplos de componente iii) comprenden alquil (met)acrilatos (tales como alquil C₁₋₃₀ (met)acrilatos) y/o monómeros estirénicos (tales como monómeros estirénicos C₇₋₁₈). Los monómeros adecuados incluyen: estireno, α-metilestireno, t-butilestireno, clorometilestireno, viniltolueno; y ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula CH₂=CR⁵-COOR⁴ en la que R⁵ es H o metilo y R⁴ es alquilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo, arilo o (alquil)arilo (tal como alquilo C₁₋₁₈ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₃₋₁₈, arilo C₃₋₁₈ o (alquil)arilo C₄₋₁₈) que también se conocen como monómeros acrílicos. Los ejemplos de monómeros acrílicos adecuados son metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato (todos los isómeros), butil (met)acrilato (todos los isómeros), 2-etilhexil (met)acrilato, isodecil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, tricedil (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, dicitropentiloximetil (met)acrilato, bencil (met)acrilato, 2-fenoxietil (met)acrilato, 3,3,5-trimetil-ciclohexil (met)acrilato, p-metilfenil (met)acrilato, 1-naftil (met)acrilato, 3-fenil-n-propil (met)acrilato; y monómeros acrílicos hidrófobos tales como monómeros cristalizables de cadena lateral, cuyos ejemplos son tetradecil (met)acrilato, hexadecil (met)acrilato, octadecil (met)acrilato (= estearil (met)acrilato); y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los monómeros se seleccionan de estireno y el grupo de monómeros de alquil C₁₋₁₂ (met)acrilato que incluyen metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato (todos los isómeros), butil (met)acrilato (todos los isómeros), 2-etilhexil (met)acrilato e isobornil (met)acrilato.

30 Los ejemplos de componente iv) comprenden monómeros de dieno preferiblemente monómeros de dieno C₂₋₁₈ tales como 1,3-butadieno e isopreno; divinilbenceno; monómeros de vinilo preferiblemente monómeros de vinilo C₂₋₁₈ tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; haluros de vinilo preferiblemente haluros de vinilo C₂₋₁₈ tales como cloruro de vinilo; haluros de vinilideno preferiblemente haluros de vinilideno C₂₋₁₈ tales como cloruro de vinilideno; ésteres de vinilo preferiblemente ésteres de vinilo C₂₋₁₈ tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo; ésteres de vinilo de ácido versático tales como VEOVA™ 9 y VEOVA™ 10 (VEOVA™ es una marca registrada de Resolution); compuestos de vinilo heterocíclicos preferiblemente heterocíclicos de vinilo C₃₋₁₈; ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados, preferiblemente ésteres de alquilo C₁₋₁₈ tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo; amidas de ácidos carboxílicos insaturados preferiblemente amidas C₁₋₁₈ tales como N-alquil((met)acrilamidas que son diferentes de las de los componentes i) a iii).

40 El componente iv) también incluye unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales que promueven la adhesión (en húmedo) tales como, grupos amina o urea (opcionalmente sustituidos), por ejemplo, grupos ureido cíclicos, grupos imidazol, grupos piridina, grupos hidracida o semicarbacida.

45 Los ejemplos preferidos de monómeros que promueven la adhesión incluyen monómeros funcionales de amina (opcionalmente sustituidos) como dimetilaminoetil (met)acrilato y monómeros funcionales de ureido como N-(2-metacriloiloxietil) etilenurea (Plex 6852-O disponible en Degussa) o N-(2-metacrilamidoetil) etilenurea (Sipomer WAM II disponible en Rhodia).

50 La Tg de un polímero en este documento significa la temperatura de transición vítrea y es bien sabido que es la temperatura a la que un polímero cambia de un estado vidrioso y quebradizo a un estado gomoso. Los valores de Tg de los polímeros pueden determinarse experimentalmente usando técnicas tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC) o calcularse teóricamente usando la ecuación de Fox bien conocida donde la Tg (en Kelvin) de un copolímero que tiene "n" comonómeros copolimerizados se da por las fracciones de peso "W" y los valores de Tg de los homopolímeros respectivos (en Kelvin) de cada tipo de comonómero de acuerdo con la ecuación

$$1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \dots \dots \dots W_n/Tg_n.$$

La Tg calculada en Kelvin puede convertirse fácilmente a °C.

60 Preferiblemente, la Tg calculada del bloque [A] está en el intervalo de -20 a 250 °C, mucho más preferiblemente de 0 a 150 °C y especialmente de 10 a 110 °C.

65 Preferiblemente, la Tg calculada del bloque [B] está en el intervalo de -100 °C a 150 °C, mucho más preferiblemente de -80 a 110 °C y especialmente de -60 a 80 °C.

Preferiblemente, la Tg calculada del polímero P es > 0 °C, más preferiblemente > 5 °C y mucho más preferiblemente > 10 °C.

5 Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) o los pesos moleculares promedio en número (Mn) del copolímero de bloque pueden determinarse usando cromatografía de filtración en gel (GPC) con THF como disolvente y patrones de poliestireno.

10 Preferiblemente, el peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero de bloque está en el intervalo de 1000 a 50 000 g/mol, más preferiblemente de 5000 a 35 000 g/mol y mucho más preferiblemente de 7000 a 25 000 g/mol.

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso (Mw) del copolímero de bloque está en el intervalo de 1000 a 50 000 g/mol, más preferiblemente de 5000 a 35 000 g/mol y mucho más preferiblemente de 7000 a 25 000 g/mol.

15 Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del polímero P es ≥ 55 000, más preferiblemente ≥ 80 000 y mucho más preferiblemente ≥ 100 000 g/mol.

20 Preferiblemente, el bloque [B] y el polímero P son más hidrófobos que el bloque [A]. La hidrofobia de un polímero puede determinarse por el parámetro de Hansch. El parámetro de Hansch para un polímero se calcula usando un método de contribución de grupos. A las unidades monoméricas que forman un polímero se les asigna una contribución de hidrofobia y la hidrofobia del polímero, el parámetro de Hansch, se calcula basándose en el promedio ponderal de los monómeros en el polímero como se divulga en, por ejemplo, C. Hansch, P. Maloney, T. Fujita, y R. Muir, Nature, 194. 178-180 (1962). Los valores de las contribuciones de hidrofobia para varios monómeros son, por ejemplo: estireno 4,29, α -metilestireno 4,7, metilmetacrilato 1,89, butilacrilato 3,19 y ácido acrílico -2,52. Por lo tanto, un polímero compuesto de STY (20) α MS (20) MMA (20) BA (10) AA (30) tiene un valor de Hansch de 1,74.

El parámetro de Hansch para el bloque [A] es inferior al del bloque [B] y preferiblemente inferior al del polímero P.

30 Preferiblemente, el bloque [A] tiene un parámetro de Hansch $\leq 1,2$, más preferiblemente $\leq 1,0$, mucho más preferiblemente $\leq 0,8$ y especialmente $\leq 0,6$.

Preferiblemente, el bloque [B] tiene un parámetro de Hansch $\geq 1,7$, más preferiblemente $\geq 2,0$, y especialmente $\leq 2,2$.

35 Preferiblemente, el polímero P tiene un parámetro de Hansch $\geq 2,2$, más preferiblemente $\geq 2,5$, y especialmente $\leq 2,7$.

40 El proceso de polimerización de RAFT para obtener bloque [A] y [B] se realiza en solución. La polimerización en solución es un proceso de polimerización en 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 inicio de la reacción. Por no monomérico se entiende un disolvente que no comprende monómeros, en otras palabras, que no reaccionará, como parte de la polimerización. Habitualmente, el disolvente también puede disolver el polímero o copolímero que se está formando. Por disolvente se entiende agua, disolventes orgánicos o mezclas de los mismos.

45 Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, ciclohexanol), ésteres (tales como aceto de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo), disolventes de cetona (tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona) y glicoles (tales como butilglicol). Los disolventes orgánicos más preferidos incluyen disolventes seleccionados del grupo que consiste en acetona, etanol, metil etil cetona, isopropanol, acetato de etilo, butilglicol y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente es una mezcla de agua y un disolvente orgánico adecuado como un alcohol. Preferiblemente, el disolvente aplicado para la preparación del copolímero de bloque usando el proceso de polimerización en dispersión en solución comprende un disolvente orgánico con un bajo punto de ebullición y/o una alta tasa de evaporación para permitir la rápida eliminación del disolvente orgánico después de la etapa de dispersión a presión reducida. Los ejemplos de dichos disolventes incluyen acetona, etanol, isopropanol, metil etil cetona y acetato de etilo.

55 Preferiblemente, el copolímero de bloque se dispersa en agua. La dispersión del copolímero de bloque en agua puede realizarse añadiendo agua a la solución de copolímero de bloque o añadiendo la solución de copolímero de bloque a agua. Opcionalmente pueden usarse tensioactivos adecuados para ayudar en el proceso de dispersión. El copolímero de bloque preferiblemente comprende grupos funcionales ácidos que pueden transformarse en grupos aniónicos de dispersión en agua funcionales mediante la adición de una base orgánica o inorgánica adecuada tal como, por ejemplo, amoniaco, trietilamina o hidróxido de sodio. Las bases preferidas con aminas volátiles, tales como amoniaco o agentes neutralizantes que se descomponen sin dejar residuos inorgánicos que son sensibles al agua en el recubrimiento secado final. Después de dispersar el copolímero de bloque en agua, el disolvente restante puede eliminarse opcionalmente, por ejemplo, a presión reducida.

65 Un proceso para preparar un bloque que tenga una composición en gradiente comprende introducir de forma continua un primer suministro de monómero a un reactor, donde el primer suministro de monómero varía

continuamente en su contenido de suministro composicional durante la introducción continua mediante la adición de un segundo suministro de monómero diferente al primer suministro de monómero y polimerizando los monómeros introducidos en el reactor.

5 La adición del segundo suministro de monómero al primer suministro de monómero puede ser en paralelo a la introducción del primer suministro de monómero a la polimerización (es decir, ambos suministros empiezan y finalizan al mismo tiempo). Como alternativa, el inicio del suministro de monómero uno al reactor puede preceder al inicio de la adición del segundo suministro de monómero al primer suministro de monómero, o ambos suministros de monómero pueden empezar simultáneamente, pero el tiempo que tarda la adición del segundo suministro de monómero al primer suministro de monómero puede exceder el tiempo que tarda la introducción del primer suministro de monómero al reactor.

15 Un bloque que tenga una composición en gradiente también puede obtenerse por la introducción simultánea de un primer y un segundo suministro de monómero al reactor, donde la tasa de introducción del primer suministro de monómero varía con respecto a la tasa de introducción del segundo suministro de monómero.

20 Los al menos dos suministros de monómero usados para preparar el bloque que tiene una composición en gradiente habitualmente difieren en la composición. La diferencia entre los al menos dos suministros de monómero puede ser, por ejemplo, una diferencia en la composición monomérica, una diferencia en la temperatura de transición vítrea (T_g) o simplemente una variación en la concentración de los monómeros respectivos en cada suministro de monómero.

25 El polímero P se prepara usando un proceso de polimerización en emulsión de radicales en presencia de copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$, donde opcionalmente el grupo funcional del agente de control ubicado en uno de los extremos de la cadena del copolímero de bloque preparado $[A]_x[B]_y$ puede desactivarse o eliminarse antes de la preparación del polímero P. Se revisan métodos generales para preparar polímeros de vinilo acuosos en the Journal of Coating Technology, volumen 66, número 839, páginas 89 a 105 (1995). El agente de control puede eliminarse opcionalmente antes o después de la dispersión del copolímero de bloque y antes o después de la preparación del polímero. Preferiblemente, el agente de control se elimina antes de la dispersión del copolímero de bloque. Cuando se usa un agente de RAFT como agente de control, el grupo de RAFT puede desactivarse o eliminarse mediante, 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 se elimine únicamente de forma parcial antes de la preparación del polímero P, al menos parte de las cadenas de polímero P crecerán sobre o llegarán a adherirse covalentemente a al menos parte de las cadenas del copolímero de bloque.

35 Opcionalmente, la funcionalidad del extremo de la cadena del copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$, se retiene para ayudar con la formación de enlaces covalentes entre el copolímero de bloque y el polímero P. La funcionalidad del extremo de la cadena del copolímero de bloque 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 puede proporcionar formación de enlaces covalentes entre el copolímero de bloque y el polímero P.

40 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para preparar una composición de acuerdo con la invención, en el que dicho método comprende las siguientes etapas:

- 45 a) síntesis en un disolvente mediante un proceso de polimerización de radicales de RAFT de un primer bloque [A] seguido por la polimerización de la menos un segundo bloque [B].
El orden de preparación de [A] y [B] también puede invertirse;
- b) eliminación opcional del agente de control antes, durante o después de la dispersión del copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ en agua;
- 50 c) eliminación opcional del disolvente del copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$;
- d) dispersión del copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ en agua que contiene opcionalmente monómeros, añadiendo agua al copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ o añadiendo el copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ a agua, usando opcionalmente tensioactivos, preferiblemente mediante la adición de una base adecuada;
- e) eliminación opcional del disolvente de la dispersión de copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ (si aún hay disolvente presente de la etapa 4);
- 55 f) realizar un proceso de polimerizar en emulsión de monómeros en presencia de la dispersión de copolímero de bloque $[A]_x[B]_y$ preparada en la eta 4 y/o etapa 5 para obtener polímero P.

60 Como alternativa, después de la etapa "a", el disolvente se elimina mediante un método adecuado para obtener un sólido, pudiendo después de ello dispersarse dicho sólido en agua.

Además, el proceso de polimerización para preparar el copolímero de bloque o el polímero puede realizarse como un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo. Cuando el proceso de polimerización para el copolímero de bloque se realiza en el modo discontinuo, el reactor se carga típicamente con agente de control y monómero. A la mezcla entonces se le añade la cantidad deseada de iniciador. La mezcla entonces se calienta durante el tiempo de reacción requerido. En un proceso discontinuo, la reacción puede procesarse a presión para evitar el reflujo de monómero.

El funcionamiento semicontinuo típicamente implica la adición continua o por etapas de uno o más monómeros (y/u otros ingredientes) durante la polimerización, y se aplica a menudo en copolimerizaciones para minimizar la desviación de la composición copolimérica en caso de que las reactividades de los monómeros sean muy diferentes.

Si el proceso de polimerización para el copolímero de bloque tiene que realizarse como un proceso semicontinuo, la reacción se realiza típicamente de la siguiente manera: el reactor se carga con un medio de polimerización, típicamente un disolvente orgánico, el agente de control y opcionalmente (parte de) el iniciador. En un recipiente diferente, se coloca el monómero o monómeros y opcionalmente el medio de polimerización y el iniciador. Por razones de seguridad, el iniciador también puede añadirse mediante otro recipiente diferente. El medio de polimerización en el reactor se calienta y se agita mientras el monómero o monómeros y el iniciador se introducen por etapas o gradualmente. La tasa de adición de monómero y/o iniciador se determina en gran medida por la cantidad de solución y/o la tasa de polimerización. Cuando las adiciones se completan, puede continuarse el calentamiento durante un periodo adicional de tiempo con o sin iniciador adicional para reducir los niveles de monómeros sin reaccionar.

Además, después de la preparación de un primer bloque, el bloque preparado puede purificarse de los monómeros residuales y posteriormente usarse para la polimerización de una segunda composición de monómero como un segundo bloque, o la segunda composición de monómero puede polimerizarse directamente después de completarse la preparación del primer bloque. En este caso, al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 %, mucho más preferiblemente al menos un 95 % en peso de la primera composición de monómero de bloque se hace reaccionar antes de que reaccione la segunda composición de monómero. El segundo bloque puede contener hasta un 20 % en peso (preferiblemente un 10 % en peso o menos) de la primera composición de monómero.

Una polimerización de radicales libres de monómeros etilénicamente insaturados para preparar el copolímero de bloque y/o el polímero requerirá el uso de una fuente de radicales libres (es decir, un iniciador) para iniciar la polimerización. Los iniciadores que producen radicales libres adecuados incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de K, Na o amonio, peróxido de hidrógeno o percarbonatos; peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de acilo incluyendo, por ejemplo, peróxido de benzilo, 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; también pueden usarse mezclas. Los compuestos peroxi en algunos casos se usan de forma ventajosa en combinación con agentes de reducción adecuados (sistemas de oxidorreducción) tales como ácido isoascórbico. Compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (ácido etilendiaminetetraacético) también pueden emplearse de forma útil como parte del sistema iniciador de oxidorreducción. También pueden usarse iniciadores funcionales azo tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2-metil-butironitrilo) (AMBN) y 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico). La cantidad de iniciador o sistema iniciador a usar es convencional. Para la preparación del copolímero de bloque preferiblemente la cantidad molar de iniciador no excede la cantidad molar de agente de control que se aplica. Una cantidad adicional de iniciador puede añadirse opcionalmente al final del proceso de polimerización para ayudar a la eliminación de cualquier monómero etilénicamente insaturado residual.

Puede añadirse un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del polímero. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen mercaptanos tales como n-dodecilmercaptano, n-octilmercaptano, t-dodecilmercaptano, mercaptoetanol, iso-octiltioglicolato, ácidos mercaptocarboxílicos C₂₋₈ y ésteres de los mismos tales como ácido 3-mercaptopropiónico y ácido 2-mercaptopropiónico; e hidrocarburos halogenados tales como tetrabromuro de carbono y bromotriclorometano. Preferiblemente, no se añade agente de transferencia de cadena durante la preparación del copolímero de bloque.

Pueden utilizarse tensioactivos para ayudar en la dispersión del copolímero de bloque y/o el polímero y/o en la emulsión de los monómeros en agua (incluso si son autodispersables). Los tensioactivos adecuados incluyen, aunque sin limitación, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales y mezclas de los mismos tales como sales de Na, K y NH₄ de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH₄ de ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfatos de Na, K y NH₄, 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 alquilo o (alc)arilo ligados a grupos de ácido sulfónico, semigrupos de éster de ácidos sulfónico (ligados a su vez a grupos de éter poliglicólico), grupos de ácidos fosfónico o grupos de ácido carboxílico. Los tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo ligados a grupos de sal de amonio cuaternario. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de éter poliglicólico y preferiblemente compuestos de óxido de polietileno como se divulga en "Nonionic surfactants - Physical chemistry" editado por M.J. Schick, M. Decker 1987.

La reticulación puede introducirse mediante el uso de un monómero autorreticulante o la composición que comprende el copolímero de bloque reticulable-polímero obtenido por el proceso de la invención se combina con un agente reticulante diferente. Esto puede proporcionar un sistema de autorreticulación (con una larga vida útil, activada por, por ejemplo, un cambio en la temperatura o pH o la evaporación de uno de los ingredientes en el sistema global, como un disolvente o agua) o un sistema de dos envases.

Un agente de reticulación diferente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polihidracidas (incluyendo dihidracidas tales como dihidracida de ácido adípico), poliisocianatos, carbodiimidas, poliaciridinas, epoxis, resinas de melamina y mezclas de los mismos. Habitualmente, los poliisocianatos se añaden poco antes de la aplicación.

5 Preferiblemente, el contenido de sólidos de la composición de base de agua que comprende el copolímero de bloque reticulable-polímero es ≥ 20 % en peso, más preferiblemente ≥ 30 % en peso y mucho más preferiblemente ≤ 65 % en peso.

10 Si el copolímero de bloque reticulable-polímero se usa en una composición acuosa o en una composición adhesiva, la Tg calculada promedio del copolímero de bloque reticulable-polímero antes de la reticulación es preferiblemente ≥ 55 °C.

15 Además, el copolímero de bloque-polímero obtenido por el proceso de la invención es particularmente adecuado para su uso en aplicaciones de recubrimiento en que puede proporcionar una parte clave de composiciones o formulaciones de recubrimiento. El copolímero de bloque reticulable-polímero obtenido por el proceso de la invención proporciona una ruta hacia un uso más eficaz de monómeros funcionales de reticulación y/o reducción de la cantidad de dichos monómeros costosos sin comprometer las propiedades de aplicación deseadas. La composición de copolímero de bloque reticulable-polímero puede proporcionar excelentes propiedades de aplicación de, por ejemplo, propiedades mecánicas, tales como dureza, resistencia al rayado, durabilidad (en exterior) y resistencia contra disolventes o manchas, que hace que la composición sea particularmente adecuada para recubrimientos de alto rendimiento de base de agua.

20 Como alternativa, el copolímero de bloque-polímero obtenido por el proceso de la invención puede usarse en composiciones adecuadas para aplicaciones donde cambios en propiedades como la dureza, permeabilidad y flujo a una temperatura definida pueden ser beneficiosos, es decir, adhesivos, recubrimientos, películas, cosméticos, pinturas tintas. Dichas composiciones de recubrimiento pueden estar pigmentadas o sin pigmentar.

25 En una realización de la invención, se proporciona un uso para recubrir un sustrato con el copolímero de bloque reticulable-polímero de base de agua de la invención donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en madera, conglomerado, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, cartón, plástico, espuma, materiales fibrosos (incluyendo cabello y tejidos).

30 Las composiciones de la invención pueden aplicarse a un sustrato adecuado mediante cualquier método convencional incluyendo cepillado, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización, impresión flexográfica, impresión grabada, cualquier otro método convencionalmente usado en las artes gráficas o usos finales similares. El medio de vehículo acuoso se retira por secado natural o se secado acelerado (por aplicación de calor) para formar un recubrimiento.

35 Preferiblemente, un recubrimiento preparado usando la composición de copolímero de bloque reticulable-polímero tiene buena resistencia a agentes químicos (resistencia a manchas) y al bloqueo cuando se seca. El bloqueo es el fenómeno bien conocido de sustratos recubiertos que están en contacto que tienden a adherirse de forma inaceptable entre sí, tales como ventanas y puertas en sus marcos respectivos, particularmente cuando están bajo presión, como por ejemplo en paneles apilados.

40 La composición acuosa también puede contener ingredientes convencionales, algunos de los cuales se han mencionado anteriormente; los ejemplos incluyen pigmentos, tintes, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes, termoestabilizantes, agentes de nivelación, agentes anticráteres, rellenos, inhibidores de sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, sales desecantes, codisolventes orgánicos, agentes humectantes introducidos en cualquier fase del proceso de producción o posteriormente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en la emulsión para potenciar las propiedades ignífugas.

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

50 Preferiblemente, la composición de base de agua comprende de un 0 a un 50 % en peso, más preferiblemente de un 0 a un 40 % en peso y mucho más preferiblemente de un 0 a un 35 % en peso de codisolvente orgánico en peso del copolímero de bloque-polímero.

55 Si se desea, el copolímero de bloque-polímero obtenido por el proceso de la invención puede usarse en combinación con otras composiciones poliméricas que no son de acuerdo con la invención.

60 En otra realización, se proporciona una emulsión acuosa de acuerdo con la invención que comprende adicionalmente un polímero Q, en el que el contenido de sólidos del copolímero de bloque-polímero P

conjuntamente es $\geq 1\%$ en peso y $\leq 35\%$ en peso basado en el contenido de sólidos totales del copolímero de bloque-polímero P y polímero Q conjuntamente. Preferiblemente, el polímero Q es un polímero acrílico, de uretano, de uretano-acrílico, alquídico, alquídico-acrílico u otro tipo de polímero.

5 En una realización preferida, se proporciona una mezcla de una dispersión acuosa de polímero Q que comprende un polímero acrílico, de uretano, de uretano-acrílico, alquídico, alquídico-acrílico u otro tipo de polímero Q con la emulsión acuosa de la invención. La ventaja de dicha mezcla es que las propiedades de rendimiento globales de la dispersión polimérica acuosa (recubrimiento) se retienen, y adicionalmente la emulsión acuosa de la invención proporciona al recubrimiento resistencia mejorada al bloqueo y/o resistencia mejorada a agentes químicos y/o dureza mejorada cuando se aplica a un sustrato.

15 Preferiblemente el contenido de sólidos de la emulsión acuosa preparada por el proceso de la invención añadida a la dispersión acuosa de polímero Q suma $\leq 35\%$ en peso en el contenido de sólidos totales de la mezcla y más preferiblemente $\leq 25\%$ en peso. Preferiblemente, el contenido de sólidos de la emulsión acuosa preparada por el proceso de la invención añadida a la dispersión acuosa de polímero Q suma $\geq 1\%$ en peso en el contenido de sólidos totales de la mezcla y más preferiblemente $\geq 5\%$ en peso.

20 Preferiblemente, la dispersión de polímero Q que se añade a la emulsión acuosa preparada por el proceso de la invención es una dispersión acuosa de polímero acrílico.

Preferiblemente, el tamaño de partícula de la dispersión de polímero Q que se mezcla con la emulsión acuosa preparada por el proceso de la invención de la invención está en el intervalo de 50 a 400 nm, preferiblemente ≥ 100 nm. Preferiblemente, el tamaño de partícula de la emulsión acuosa de acuerdo con la invención es ≤ 100 nm.

25 Aspectos adicionales de la invención y características preferidas de la misma se dan en las reivindicaciones de este documento.

Ejemplos

30 La presente invención se describirá ahora en detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes que son a modo de ilustración únicamente. Salvo que se especifique otra cosa, todas las partes, porcentajes y relaciones son en una base ponderal.

Descripciones de ensayo

35 Brillo

El nivel de brillo de la película seca se determinó usando un dispositivo Byk Gardner micro-TRI-gloss configurado a un ángulo de 20 grados o 60 grados.

40 Dureza superficial

Se determinó la dureza de König siguiendo DIN 53157 NEN5319 usando el equipo de medición de dureza de Erichsen. Los valores se dan en segundos y cuanto mayor es el valor más duro es el recubrimiento.

45 Determinaciones de peso molecular

50 Se realizaron análisis de cromatografía de filtración en gel (GPC) para la determinación de los pesos moleculares en un Alliance Waters 2690 GPC con dos columnas de gel de PL-consecutivas (tipo mixto-C, l/d = 300/7,5 mm) usando tetrahidrofurano (THF) como eluyente a $1\text{ cm}^3/\text{min}$ y usando un detector de índice de refracción Alliance Waters 2410. Se usó un conjunto de patrones de poliestireno (analizados de acuerdo con DIN 55672) para calibrar la GPC:

55 Se disolvieron muestras correspondientes a aproximadamente 16 mg de material sólido en 8 ml de THF, y las mezclas se agitaron hasta que se disolvieron las muestras. Las muestras se dejaron sin distribuir durante al menos 24 horas para completar el "desenrollado" y posteriormente se filtraron (Gelman Acrodisc 13 a 25 mm de diámetro CR PTFE; $0,45\ \mu\text{m}$) y se colocaron en la unidad de tomamuestras automático de la GPC.

Resistencia del bloque

60 El grado de bloqueo de una laca de recubrimiento frente a la misma laca de recubrimiento se evaluó con un medidor Koehler Block (de Instrument Company Inc.). La resistencia al bloqueo de las películas secadas se midió después de 16 horas en un horno a $50\ ^\circ\text{C}$ a una presión de $1\ \text{kg}/\text{cm}^2$.

65 Se cortaron cartulinas de ensayo de Leneta recubiertas en trozos de $30 \times 100\ \text{mm}$ y se colocaron de forma transversal de modo que se ensayó laca frente a laca. El grado de bloqueo se determinó en función de la facilidad de separar las dos muestras de ensayo y evaluando el recubrimiento para cualquier daño (5 muy bueno:

completamente separado y sin dañar. 4 razonable: algunos se pegan, apenas daño. 3 mediocre. 2 escaso. 1 muy escaso: adherido conjuntamente; una vez separados, ambos están completamente dañados.)

Ensayo de resistencia a manchas

5 Se colocó un pequeño trozo de lana de algodón en la película secada, que después se impregnó con el líquido de ensayo, tal como agua desmineralizada, alcohol (48 % en agua), café o vino tinto. Los trozos impregnados de lana de algodón entonces se cubrieron mediante una placa de Petri para evitar que se secan. Después de un periodo fijo de tiempo (16 horas, 5 horas o 1 hora), los trozos de lana de algodón y el líquido residual se retiraron y se determinó el grado de daño del recubrimiento de la siguiente manera: 5 = muy bueno: sin daño visible o degradación/decoloración; 4 = únicamente daño o turbidez/manchado visible ligero; 3 = turbidez/manchado o daño claro; 2 = recubrimiento parcialmente disuelto; 1 = el recubrimiento está casi completamente disuelto; 0 = muy escaso: el recubrimiento está completamente disuelto. Los ensayos de resistencia a manchas se realizaron en cartulinas de ensayo de Leneta recubiertas. La termorresistencia en húmedo del recubrimiento también se ensayó realizando un ensayo de "bandeja caliente". En este ensayo particular se colocó una gota de agua en el recubrimiento y después se colocó un vaso de precipitados con agua caliente de 85 °C en la parte superior de esta gota y se dejó reposar durante 1 hora, después de lo cual se retiró el vaso de precipitados y la gota y se evaluó el grado de daño del recubrimiento como se describe anteriormente.

20 En los ejemplos, se especifican las siguientes abreviaturas:

AA = ácido acrílico

ADH = dihidracida de ácido adípico

APS = persulfato de amonio

25 BA = acrilato de butilo

DAAM = acrilamida de diacetona

DP = grado de polimerización

HEA = acrilato de 2-hidroxiethyl

MEK = metil etil cetona

30 MMA = metilmetacrilato

xantato 1 = O-etil-S-(1-metoxicarbonil)etil ditiocarbonato (Rhodixan A1, proporcionado por Rhodia Chimie)

SLS = laurilsulfato de sodio

Sty = estireno

35 Ejemplo 1

Copolímero de bloque 1

40 Síntesis de copolímero de dibloque $[A]_x[B]_y$, donde el bloque [A] se basa en AA y $x = 20$ y el bloque [B] se basa en BA y DAAM con $y = 40$ (DP BA = 30; DP DAAM = 10):

45 Bloque [A]: Se añadieron 150 gramos de etanol y 25 gramos (120 mmol) de xantato 1 a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con un refrigerador condensador, sonda de medición de la temperatura y dispositivo de agitación mecánico. 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 un 10 % en peso de una mezcla de suministro de monómero de 175 gramos (2,4 mol) de AA y 320 gramos de etanol a la mezcla de reacción. Después, se añadieron 2,0 gramos (aproximadamente 5 mmol) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico) (Aldrich, 75 %+).

50 Después de 10 minutos a 70 °C, se inició la adición gradual del 90 % en peso restante de la mezcla de AA/etanol. La adición duró 3 horas bajo una débil corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 70 °C, después de lo cual la mezcla se mantuvo durante 4 horas a 70 °C. Para una reducción adicional de monómero libre, se añade una cantidad adicional de 1,0 gramos de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico) y la mezcla se mantuvo durante otras 4 horas a 75 °C. La mezcla de reacción entonces se enfrió hasta 20 °C y se extrajo una muestra para análisis adicional. Se descubrió que la conversión de AA determinada con cromatografía de gases era de un 97 % y el nivel de sólidos se determinó experimentalmente en un 30 %. El análisis de GPC del producto final produjo los siguientes valores: $M_n = 1315$ g/mol, PDI ($=M_w/M_n$) = 1,22.

60 Bloque [B]: Se añadieron 100 gramos de la mezcla de reacción de bloque [A], correspondientes a aproximadamente 18 mmol de bloque precursor [A] basado en el nivel de sólidos de un 30 % y un peso molecular teórico de 1650 g/mol, a un matraz de vidrio de tres bocas de 500 ml equipado con un refrigerador condensador, sonda de medición de temperatura y dispositivo de agitación mecánico. 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 un 10 % en peso de una mezcla de suministro de monómero de 70,0 gramos (546 mmol) de BA, 30,7 gramos (181 mmol) de DAAM y 62 gramos de etanol a la mezcla de reacción.

Después, se añadió una mezcla de 0,7 gramos (aproximadamente 2 mmol) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (Aldrich, 75 %) y 10 gramos de etanol a la mezcla de reacción. Después de 10 minutos a 70 °C, se inició la adición gradual del 90 % en peso restante de la mezcla de BA/DAAM/etanol. La adición duró 4 horas bajo una débil corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 70 °C, después de lo cual la mezcla se mantuvo durante 4 horas a 70 °C. La mezcla de reacción después se enfrió hasta 20 °C y se extrajo una muestra para análisis adicional. Se descubrió que la conversión de BA y DAAM, determinada con cromatografía de gases, era de un 98,7 % y un 97,4 %, respectivamente. El nivel de sólidos finales se determinó experimentalmente a un 57 % y se ajustó a un 50 % mediante la adición de etanol. El análisis de GPC del producto final produjo los siguientes valores: Mn = 4536 g/mol, PDI (=Mw/Mn) = 1,61.

Copolímero de bloque 2

Síntesis de un copolímero de dibloque $[A]_x[B]_y$ donde el bloque [A] se basa en AA y $x = 20$ y el bloque [B] se basa en BA e $y = 40$:

Bloque [B]: Se añadieron 180 gramos de la mezcla de reacción de bloque [A] preparada para el copolímero de bloque 1 a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con agitador, refrigerador condensador, sonda de medición de temperatura. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos mientras se agitaba. La temperatura se elevó hasta 70 °C y se añadió un 10 % en peso de una mezcla de suministro de monómero de 168,0 gramos (1,3 mol) de BA y 93 gramos de etanol a la mezcla de reacción.

Después, se añadió una mezcla de 1,8 gramos (aproximadamente 5 mmol) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (Aldrich, 75 %) y 7 gramos de etanol a la mezcla de reacción. Después de 10 minutos a 70 °C, se inició la adición gradual del 90 % en peso restante de la mezcla de BA/etanol. La adición duró 5 horas bajo una débil corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 70 °C, después de lo cual la mezcla se mantuvo durante 5 horas adicionales a 70 °C. La mezcla de reacción entonces se enfrió hasta 20 °C y se extrajo una muestra para análisis adicional. Se descubrió que la conversión de BA, determinada con cromatografía de gases era de un 96,5 %. El nivel de sólidos finales fue de un 50 %. El análisis de GPC del producto final produjo los siguientes valores: Mn = 4465 g/mol, PDI (=Mw/Mn) = 1,51.

Preparación de una dispersión acuosa del copolímero de bloque 1

Se añadieron lentamente 190 gramos de copolímero de bloque 1 a una mezcla de 380 gramos de agua desmineralizada y 12 gramos de trietilamina a 20 °C mientras se agitaba. Se obtuvo una dispersión acuosa estable de la que se ajustó adicionalmente el pH hasta 8 mediante la adición de 14 gramos de trietilamina. Después de eliminar el etanol residual de la dispersión a presión reducida (evaporación giratoria) y la adición adicional de agua desmineralizada, se determinaron experimentalmente los sólidos finales a un 20 %.

Preparación de una dispersión acuosa de copolímero de bloque 2

Se añadieron lentamente 200 gramos de copolímero de bloque 2 a una mezcla de 250 gramos de agua desmineralizada y 17,5 gramos de trietilamina a 20 °C mientras se agitaba. Se obtuvo una dispersión acuosa estable de la que se ajustó adicionalmente el pH hasta 8 mediante la adición de 7 gramos de trietilamina. Después de eliminar el etanol residual de la dispersión a presión reducida (evaporación giratoria) y la adición adicional de agua desmineralizada, se determinaron experimentalmente los sólidos finales a un 23,8 %.

Ejemplo 1: Síntesis de un copolímero de bloque-polímero basado en copolímero de bloque 1:

Se añadieron 128 gramos de agua desmineralizada y 51,8 gramos de la dispersión acuosa de copolímero de bloque 1 preparada anteriormente (20 % en agua) a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con agitador, refrigerador condensador y sonda de medición de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 85 °C en atmósfera de nitrógeno. Después, se añadió una 5 % en peso de una mezcla de monómeros preemulsionada que consistía en un total de 81,2 gramos de agua desmineralizada, 3,5 gramos de SLS (30 % en peso en agua), 111,3 gramos de MMA y 95,7 gramos de BA. Después de 10 minutos a 85 °C, se añadió una mezcla iniciadora de 0,2 gramos de APS y 3,3 gramos de agua desmineralizada, establecida a pH = 8 con trietilamina. Después de 15 minutos, se añadió gradualmente una mezcla de suministro iniciadora de 0,4 gramos de APS y 43 gramos de agua y el 95 % en peso restante del suministro de monómero preemulsionado se añadió gradualmente como suministro paralelo a la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo de 3 horas. Durante la reacción, el pH de la mezcla de reacción se mantuvo por encima de 7,0. Al final del suministro de monómero e iniciador, se añadieron aproximadamente 80 gramos de agua desmineralizada y la mezcla de reacción entonces se mantuvo durante 1 hora a 85 °C. Se realizó una posreacción con hidróperóxido de terc-butilo y ácido ascórbico para que reaccionara cualquier monómero residual. La emulsión resultante entonces se enfrió hasta temperatura ambiente.

Ejemplos 2 a 3 y ejemplo comparativo 1

Los ejemplos 2 y 3, y el ejemplo comparativo 1 se prepararon de acuerdo con una receta similar y el procedimiento aplicado para el ejemplo 1, donde únicamente se varió el tipo y cantidad de copolímero de bloque (sobre el peso de polímero total) o la Tg del polímero (MMA/A).

5 Ejemplo comparativo 2: Síntesis de un látex de MMA/BA (Tg 10 °C):

Se añadieron 238,8 gramos de agua desmineralizada y 5,1 gramos de laurilsulfato de sodio (30 % en peso en agua) a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con agitador, refrigerador condensador y sonda de medición de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 65 °C en atmósfera de nitrógeno. Después, se añadió un 5 % de una mezcla de monómero preemulsionada que consistía en un total de 131,9 gramos de agua desmineralizada, 5,1 gramos de SLS (30 % en peso en agua), 0,6 gramos de tioglicolato de isoocitilo, 163,7 gramos de MMA, 140,8 gramos de BA, 4,4 gramos de AA y 5,1 gramos de DAAM. La mezcla de reacción se calentó adicionalmente hasta 75 °C y después se añadió una mezcla de 0,2 gramos de APS y 3,3 gramos de agua desmineralizada. La mezcla de reacción se calentó hasta 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Entonces se añadió gradualmente una mezcla de suministro iniciadora de 0,64 gramos de APS y 63,3 gramos de agua desmineralizada y el 95 % restante del suministro de monómero preemulsionado como suministro paralelo a la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo de 3 horas. La mezcla de reacción entonces se mantuvo durante 30 minutos a 85 °C. Se realizó una posreacción con hidroperóxido de terc-butilo y ácido isoascórbico para que reacciona cualquier monómero residual. La emulsión resultante entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El pH del látex se ajustó de 2,2 a 8,0 mediante la adición de amoniaco.

La composición de los ejemplos y los ejemplos comparativos se resume en la tabla 1 a continuación. Las propiedades de las dispersiones acrílicas preparadas finales se dan en la tabla 2. Los niveles de monómero libre finales estaban todos por debajo de 500 ppm. Todos los látex se procesaron con poca o ninguna incrustación y/o formación de sedimento.

Tabla 1

Experimento	Copolímero de bloque (DP)	Polímero	% en peso de copolímero de bloque sobre el polímero total
Ejemplo 1	1 = AA - BA/DAAM (20 - 30/10)	MMA/BA; Tg 10 °C	5 %
Ejemplo 2	1 = AA - BA/DAAM (20 - 30/10)	MMA/BA; Tg 10 °C	7,5 %
Ejemplo 3	1 = AA - BA/DAAM (20 - 30/10)	MMA/BA; Tg 30 °C	7,5 %
Comparativo 1	2 = AA - BA (20 - 40)	MMA/BA; Tg 10 °C	7,5 %
Comparativo 2	Ninguno	MMA/BA; Tg 10 °C	-
Comparativo 3	Ninguno	MMA/BA; Tg 30 °C	-

Tabla 2

Experimento	Sólidos ¹⁾ [%]	pH	Tamaño de partícula final (DLS) [nm]	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]
Ejemplo 1	36,5	7,8	72	25,3	197
Ejemplo 2	33,5	7,7	60	26,5	152
Ejemplo 3	36,4	7,8	65	27,6	191
Comparativo 1	34,4	8,1	60	28,6	146
Comparativo 2	39,8	8,0	95	54,4	313
Comparativo 3	39,0	7,8	94	33,8	236

1) determinados gravimétricamente

Antes de ensayar las dispersiones acrílicas, todas se formularon con un 7 % (sistemas de Tg 10 °C) o un 8 % (sistemas de Tg 30 °C) sobre la dispersión total de premezcla 1 y un 2 % sobre dispersión total de premezcla 2, donde la premezcla 1 es una mezcla 75/25 de butilglicol/butildiglicol (80 % en agua) y la premezcla 2 es una mezcla 50/50 de Fluowet SB/Byk 346 (2 % en agua). El pH de la premezcla 1 y 2 se ajustó hasta a aproximadamente 8 mediante amoniaco antes de la adición. La mitad de la cantidad de ADH formulada se añadió a 0,7 equivalentes para el total de grupos DAAM reactivos en el polímero para determinar la diferencia en las propiedades de película antes y después de la reticulación.

Las películas de las dispersiones formuladas con y sin ADH se moldearon en una cartulina de ensayo de Leneta (120 micrómetros en húmedo) y en vidrio (80 micrómetros en húmedo), y se secaron durante 2 a 4 horas a temperatura ambiente. Las películas entonces se secaron en un horno a 50 °C durante un periodo de 64 horas para asegurarse que todo el agua y el disolvente residual se eliminaba de la película. Las películas secas obtenidas entonces se examinaron para el nivel de brillo, la dureza de König y la resistencia al bloqueo. Los resultados de ensayo se dan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Experimento	Reticulante	Brillo 20°/60°	Dureza de König (s)	Resistencia al bloqueo (0-5; 0 = escasa)
Ejemplo 1	ninguno	65/85	40	0
	ADH	68/87	51	4
Ejemplo 2	ninguno	66/84	25	2
	ADH	66/87	48	4
Ejemplo 3	ninguno	61/84	70	3
	ADH	64/87	94	5
Comparativo 1	ninguno	63/85	36	3
	ADH ¹⁾	41/82	34	3
Comparativo 2	ninguno	72/86	51	0
	ADH	72/87	46	0
Comparativo 3	ninguno	69/87	79	0
	ADH	71/87	96	0

1) mismo nivel de ADH aplicado que para el ejemplo 2.

5 Los datos muestran que los recubrimientos preparados a partir de los ejemplos 1 a 3 de invención tienen resistencia al bloqueo y dureza mejoradas en comparación con los obtenidos de los ejemplos comparativos 1 a 3.

Ejemplos 4 y 5 (reticulados con isocianato)

10 Se da una visión global del ejemplo 4 y 5 y el ejemplo comparativo 4 en la tabla 4.

Tabla 4

Experimento	Copolímero de bloque (DP)	Polímero	% en peso de copolímero de bloque sobre el polímero total
Ejemplo 4	3 = AA - BA/HEA (20 - 60/40)	Sty/MMA/BA	20 %
Ejemplo 5	4 = AA/HEA - BA/HEA (15/5 - 65/35)	Sty/MMA/BA	20 %
Comparativo 4	Ninguno	Sty/MMA/BA/ HEA/AA	n.a.

Copolímero de bloque 3

15 Síntesis de un copolímero de dibloque $[A]_x-[B]_y$ donde el bloque [A] se basa en AA y $x = 20$ y el bloque [B] se basa en BA y HEA con $y = 100$ (DP BA = 60; DP HEA = 40):

Bloque [A]; bloque [B]:

20 La mezcla de reacción de bloque [A] se preparó de acuerdo con un procedimiento similar al descrito para el copolímero de bloque 1 (datos para el bloque [A] del análisis de GPC: $M_n = 2190$ g/mol, $PDI (=M_w/M_n) = 1,25$). Para la preparación del bloque [B] del copolímero de bloque 3, se añadieron 200 gramos de la mezcla de reacción de bloque [A], correspondientes a aproximadamente 46 mmol de bloque precursor [A] basado en un nivel de sólidos de un 38,1 % y un peso molecular teórico de 1650 g/mol y 200,0 gramos de MEK a un matraz de vidrio de tres bocas de 25 l equipado con agitador, refrigerador condensador, sonda de medición de la temperatura. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno a temperatura ambiente durante 15 minutos mientras se agitaba. La temperatura se elevó hasta 75 °C y se añadió un 10 % en peso de una mezcla de suministro de monómero de 355,0 gramos (2,77 mol) de BA, 214,5 gramos (11,85 mol) de HEA, y 307,0 gramos de MEK a la mezcla de reacción. Después, se añadió una mezcla de 3,0 gramos (aproximadamente 8 mmol) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (Aldrich, 75 %+) y 10 gramos de etanol a la mezcla de reacción. Después de 15 minutos a 75 °C, se inició la adición gradual del 90 % en peso restante de la mezcla BA/HEA/MEK. La adición duró 4 horas bajo una débil corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 75 °C. Después, se añadió una mezcla de 1,0 gramos de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) y 10 gramos de etanol a la mezcla de reacción y la mezcla de reacción se mantuvo durante 4 horas a 75 °C. La mezcla de reacción entonces se enfrió hasta 20 °C y se extrajo una muestra para análisis adicional. Se descubrió que la conversión de BA y HEA, determinada con cromatografía de gases era de un 97,9 % y un 98,3 %, respectivamente. El nivel de sólidos finales se determinó experimentalmente en un 50,8 %. El análisis de GPC del producto final (usando THF como disolvente y calibración con patrones de poliestireno) produjo el siguiente valor: $M_n = 5770$ g/mol, $M_w = 14 350$, $PDI = 2,49$.

Copolímero de bloque 4

40 Síntesis de un copolímero de dibloque $[A]_x-[B]_y$ donde el bloque [A] se basa en AA y HEA con $x = 20$ (DP AA = 15; DP HEA = 5) y el bloque [B] se basa en BA y HEA con $y = 100$ (DP BA = 65; DP HEA = 35):

Bloque [A]:

Se añadieron 425,0 gramos de MEK y 60,0 gramos (0,290 mol) de xantato 1 a un matraz de vidrio de tres bocas de 2 l equipado con refrigerador condensador, sonda de medición de la temperatura y dispositivo de agitación mecánico. 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 un 10 % en peso de una mezcla de suministro de monómero de 314,0 gramos (4,36 mol) de AA, 170,0 gramos (1,46 mol) de HEA y 355,0 gramos de MEK a la mezcla de reacción. Después, se añadió una mezcla de 5,0 gramos (aproximadamente 13 mmol) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico) (Aldrich, 75 %+) y 40 gramos de etanol. Después de 15 minutos a 70 °C, se inició la adición gradual del 90 % en peso restante de la mezcla de AA/HEA/MEK. La adición duró 5 horas bajo una débil corriente de nitrógeno y a una temperatura controlada de 70 °C, después de lo cual se añadieron 85 gramos de etanol y la mezcla se mantuvo durante 4 horas a 70 °C. La mezcla de reacción entonces se enfrió hasta 20 °C y se extrajo una muestra para análisis adicional. El nivel de sólidos se determinó experimentalmente a un 39,5 %. El análisis de GPC del producto final produjo los siguientes valores: Mn = 1750 g/mol, PDI (=Mw/Mn) = 1,37.

Bloque [B]:

La preparación del bloque [B] de copolímero de bloque 4 se realizó usando la misma receta y el procedimiento aplicado para el copolímero de bloque 3, pero ahora la mezcla de reacción consistía en 220,0 gramos de la mezcla de reacción de bloque [A], correspondiente a aproximadamente 46,5 mmol del bloque [A] precursor de AA/HEA basado en el nivel de sólidos de un 39,5 % y un peso molecular teórico de 1870 g/mol y 180,0 gramos de MEK, y la mezcla de reacción de monómero para el bloque [B] consistía en 378,5 gramos (3,02 mol) de BA, 189,0 gramos (1,63 mol) de HEA y 335,0 gramos de MEK. El análisis de producto final produjo un 97,4 % de conversión de BA y un 98,0 % de conversión de HEA determinado con cromatografía de gases, y un nivel de sólidos finales de un 50,0 %. El análisis de GPC del producto final (usando THF como disolvente y calibración con patrones de poliestireno) produjo los siguientes valores: Mn = 7039 g/mol, Mw = 16 535, PDI (=Mw/Mn) = 2,35.

Preparación de una dispersión acuosa de copolímero de bloque 3 y 4

Copolímero de bloque 3: Se añadieron 24,4 gramos de trietilamina (relación molar igual para el número de grupos ácido carboxílico) a 420,0 gramos de copolímero de bloque 3 mientras se agitaba, seguido de la adición de 615,1 gramos de agua desmineralizada. Se obtuvo una dispersión acuosa estable de la que se ajustó adicionalmente el pH hasta 8 mediante trietilamina. Después de la eliminación del MEK/etanol residual de la dispersión a presión reducida, el nivel de sólidos finales se ajustó con agua desmineralizada hasta un 25,0 %. El tamaño de partícula de la dispersión, determinado con dispersión de luz, fue 44 nm.

Copolímero de bloque 4: Se añadieron 20,9 gramos de trietilamina (relación molar igual para el número de grupos ácido carboxílico) a 420,0 gramos de copolímero de bloque 4 mientras se agitaba, seguido de la adición de 760,6 gramos de agua desmineralizada. Se obtuvo una dispersión acuosa estable de la que se ajustó adicionalmente el pH hasta 8 mediante trietilamina. Después de la eliminación del MEK/etanol residual de la dispersión a presión reducida, se midió el pH, el nivel de sólidos finales se ajustó con agua desmineralizada hasta un 20,0 %. El tamaño de partícula de la dispersión, determinado con dispersión de luz, fue 53 nm.

Ejemplo 4: Síntesis de un copolímero de bloque-polímero basado en el copolímero de bloque 3

Se añadieron 129 gramos de agua desmineralizada y 211,5 gramos de la dispersión acuosa de copolímero de bloque 3 preparada anteriormente (25 % en agua) a un matraz de vidrio de tres bocas de 1 l equipado con agitador, refrigerador condensador y sonda de medición de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 80 °C en atmósfera de nitrógeno. Después, se añadió una mezcla de 18,5 gramos de Sty, 24,8 gramos de MMA y 9,5 gramos de BA. Después de 20 minutos a 70 °C, se añadió el porcentaje en peso de una mezcla iniciadora de 0,26 gramos de APS y 5,0 gramos de agua desmineralizada, establecida a pH = 8 con trietilamina. La mezcla de reacción entonces se calentó durante 20 minutos a 85 °C. Después, se inició la adición gradual de una mezcla de suministro de iniciador de 0,53 gramos de APS y 52,3 gramos de agua desmineralizada, establecida a pH = 8 con trietilamina, y de una mezcla de suministro de monómero preemulsionada que consistía en total en 87 gramos de agua desmineralizada, 4,4 gramos de Disponil FES 993 (30 % en peso en agua, Cognis), 74,0 gramos de Sty, 99,4 gramos de MMA y 38,0 gramos de BA. Ambas mezclas se añadieron como suministros paralelos a la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo de 1,5 horas y a una temperatura de reacción controlada de 85 °C. Durante la reacción, el pH de la mezcla de reacción se mantuvo por encima de 7,0 y se añadió cantidad adicional de agua (aproximadamente 115 gramos) para mantener una baja viscosidad. Al final del suministro de monómero e iniciador, la mezcla de reacción se mantuvo durante 30 minutos a 85 °C. Se realizó una posreacción con hidroperóxido de terc-butilo y ácido isoascórbico para que reaccionara cualquier monómero residual. La emulsión resultante entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El análisis de GPC del producto final (usando THF como disolvente y calibración con patrones de poliestireno) produjo los siguientes valores: Mn = 40 125 g/mol, Mw = 148 300, PDI (=Mw/Mn) = 3,70.

Ejemplo 5: Síntesis de un copolímero de bloque-polímero basado en el copolímero de bloque 4:

El ejemplo 5 se preparó de acuerdo con una receta similar y el procedimiento aplicado para el ejemplo 4, pero ahora se aplicó la dispersión acuosa del copolímero de bloque 4.

Ejemplo comparativo 4: Síntesis de un látex de Sty/MMA/BA/HEA/AA:

5 Este ejemplo comparativo ilustra la síntesis de un polímero en emulsión convencional con la misma composición monomérica global que los ejemplos 4 y 5. Se añadieron 645,7 gramos de agua desmineralizada y 18,5 gramos de Disponil FES 993 (30 % en peso en agua, Cognis) a un matraz de vidrio de tres bocas de 2 l equipado con agitador, refrigerador condensador y sonda de medición de la temperatura. La mezcla de reacción se calentó mientras se agitaba hasta 80 °C en atmósfera de nitrógeno. Después, se añadió un 10 % en peso de una mezcla de monómero preemulsionada que consistía en total de 285 gramos de agua desmineralizada, 27,8 gramos de Disponil FES 993 (30 % en peso en agua), 7,0 gramos de n-dodecilmercaptano, 203,7 gramos de Sty, 273,3 gramos de MMA, 168,3 gramos de BA, 38,2 gramos de HEA y 11,8 gramos de AA. Después, a 75 °C, se añadió una mezcla de 0,70 gramos de APS y 13,2 gramos de agua desmineralizada. Después de 5 minutos, la mezcla de reacción se calentó hasta 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Entonces se añadió gradualmente una mezcla de suministro de iniciador de 1,39 gramos de APS y 68,1 gramos de agua desmineralizada y el 90 % en peso restante del suministro de monómero preemulsionado como suministros paralelos a la mezcla de reacción durante un periodo de tiempo de 1,5 horas. La mezcla de reacción se mantuvo entonces durante 30 minutos a 85 °C. Se realizó una posreacción con hidróperóxido de terc-butilo y ácido isoascórbico para que reaccionara cualquier monómero residual. La emulsión resultante entonces se enfrió hasta temperatura ambiente. El pH del látex se ajustó de 2,3 a 7,5 mediante la adición de amoniaco.

Las propiedades de las dispersiones acrílicas preparadas finales se dan en la tabla 5. Los niveles de monómero libre finales estaban todos por debajo de 500 ppm. Todas las redes se procesaron con poca o ninguna incrustación y/o formación de sedimento.

Tabla 5

Experimento	Sólidos ¹⁾ [%]	pH	Viscosidad (Brookfield) [mPa.s]	Tamaño de partícula final (DLS) [nm]	% de OH [% en peso en los sólidos de aglutinante total]
Ejemplo 4	34,5	7,5	249	62	0,8
Ejemplo 5	31,9	7,5	265	88	0,8
Comparativo 4	39,5	7,5	34	94	0,8

1) determinados gravimétricamente

30 Antes del ensayo, los ejemplos 4 y 5 y el ejemplo comparativo 4, se formularon todos en un sistema de 1 componente de recubrimiento transparente (1C), lo que significa sin añadir un reticulante, y un sistema de dos componentes de recubrimiento transparente (2C) con reticulante de poliisocianato añadido (Rhodocoat D-401, Rhodia). Las recetas de formulación se dan en la tabla 2.

35 La preparación de las formulaciones fue de la siguiente manera. Se formularon dispersiones acrílicas (ejemplos 4 y 5 y ejemplo comparativo 4) con premezcla A (que consistía en 5,0 partes de butildiglicol, 2,0 parte de butilglicol, 2,0 partes de Dowanol DPM, 2,0 partes de agua desmineralizada y 0,50 partes de Byk 346, todo establecido a pH 7,5 con amoniaco). Después, a las formulaciones obtenidas se les añadió una cantidad adicional de coalescente (éter monometílico de dipropilenglicol (Dowanol DPM) y etilendiglicol (EDG)) para la optimización adicional de la formación de película. A una parte de las formulaciones 1C obtenidas se les añadió entonces una resina de poliisocianato (Rhodocoat D-401, 85 % en BuAc, % de NCO = 16) para obtener las formulaciones 2C. Se usó un gran exceso de resina de poliisocianato (relación molar de NCO/OH de 5/1) para demostrar el efecto de la reticulación sobre las propiedades de la película.

45 Sin embargo, se prefiere que la relación molar de NCO/OH varíe de 0,8 a 1,5, más preferiblemente de 1,0 a 1,3.

Table 6

	Ejemplo de formulación 1	Ejemplo de formulación 2	Ejemplo comparativo de formulación 1
Formulación 1C			
Ejemplo 4	83,0	-	-
Ejemplo 5	-	83,0	-
Ejemplo comparativo 4	-	-	83,0
Premezcla A	17,0	17,0	17,0
Dowanol DPM	4,0	4,0	2,0
EDG	3,0	2,0	-
Formulación 1C total	107	106	102

	Ejemplo de formulación 1	Ejemplo de formulación 2	Ejemplo comparativo de formulación 1
Formulación 2C			
Formulación 1C	75,0	75,0	75,0
Rhodocoat D-401	12,27	11,17	14,37

5 Las películas de las dispersiones formuladas 1C o 2C se moldearon en una cartulina de ensayo de Leneta (100 micrómetros en húmedo) y en vidrio (80 micrómetros en húmedo) y se secaron durante 5 minutos a 20 +/- 2 °C, después durante 20 minutos a 60 °C. Las películas se secaron en un horno a 50 °C durante un periodo de 16 horas para asegurarse que toda el agua y el disolvente residual se eliminaba de la película. Después de este periodo de secado, las películas se dejaron durante una noche a 21 °C a un 50 % de humedad relativa. Las películas secas obtenidas se examinaron entonces para la dureza de König y las resistencias a manchas. Los resultados de ensayo se dan en la tabla 7.

10 Tabla 7

Resultados para 1-componente (1C) y 2-componentes (formulaciones 2C).

	A	B	C	D	E	F
	Ejemplo 4		Ejemplo 5		Ejemplo comparativo 4	
Formulación	1C	2C	1C	2C	1C	2C
Vida útil (tiempo de gelificación)	n.a.	2 h	n.a.	2 h	n.a.	> 3 h
Dureza (s)	77	169	119	165	146	147
Resistencias a manchas						
Etanol (48 %) (16 h)	3	4-5	2-3	4-5	0-1	4
Café (16 h)	5	5	2-3	5	4	5
Agua desmineralizada (16 h)	5	5	5	5	5	5
Vino tinto (5 h)	5	5	5	5	3-4	5
Etanol (48 %) (1 h)	4-5	5	3	5	0-1	4-5
Café (1 h)	5	5	5	5	5	5
Bandeja caliente (1 h)	5	5	5	5	4	4

15 Los resultados de ensayo dados en la tabla 7 muestran que el ejemplo 4 y 5 tienen mejores resistencias químicas que el ejemplo comparativo 4 en las formulaciones sin reticulante añadido (1C). También en las formulaciones de poliisocianato de dos componentes (2C) el ejemplo 4 y 5 dan un aumento mucho más fuerte en la dureza que el ejemplo comparativo 4, que es una indicación de una reticulación y formación de red más eficaces.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener una composición reticulable no biológicamente activa de base de agua que comprende un copolímero de bloque que comprende al menos los bloques [A]_x[B]_y y un polímero P, teniendo la composición de copolímero de bloque-polímero un valor ácido ≤ 150 mgKOH por gramo de copolímero de bloque-polímero, donde al menos el bloque [A] y [B] se obtiene mediante una polimerización de radicales controlada de al menos un monómero etilénicamente insaturado mediante un mecanismo de transferencia de cadenas de adición-fragmentación reversible (RAFT) en presencia de un agente de control y una fuente de radicales libres;
- 5 donde el bloque [A] comprende:
- i) de un 0 a un 50 % en moles, de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
 - ii de un 50 a un 100 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
 - 15 iii) de un 0 a un 50 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ y monómeros estirénicos;
 - iv) de un 0 a un 35 % en moles, de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);
- 20 donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %;
- el bloque [A] tiene un parámetro de Hansch $< 1,5$ medido de acuerdo con la descripción de la memoria descriptiva; y el bloque [A] tiene un grado promedio de polimerización x, donde x es un número entero de 3 a 80;
- donde el bloque [B] comprende:
- 25 i) de un 8 a un 80 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
 - ii) de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
 - 30 iii) de un 20 a un 95 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ y monómeros estirénicos;
 - iv) de un 0 a un 35 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);
- donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %;
- 35 el bloque [B] tiene un parámetro de Hansch $\geq 1,5$ medido de acuerdo con la descripción de la memoria descriptiva; y el bloque [B] tiene un grado promedio de polimerización y, donde y es un número entero ≥ 10 , donde y $> x$; y
- donde el polímero P se obtiene en presencia del copolímero de bloque mediante un proceso de polimerización en emulsión; y comprende:
- 40 i) de un 0 a un 5 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
 - ii) de un 0 a un 5 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de dispersión en agua;
 - 45 iii) de un 80 a un 100 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₈ y monómeros estirénicos;
 - iv) de un 0 a un 10 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);
- donde i), ii), iii) + iv) suman un 100 %.
- 50 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde:
- el bloque [A] comprende:
- i) de un 0 a un 20 % en moles, de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación;
 - 55 iii) de un 0 a un 50 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂ y monómeros estirénicos; y
 - iv) de un 0 a un 20 % en moles, de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii);
- 60 el bloque [B] comprende:
- iii) de un 20 a un 95 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂ y monómeros estirénicos; y
 - iv) de un 0 a un 20 % en moles de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas diferentes de las de i), ii) + iii); y
- 65 el polímero P comprende:

iii) de un 80 a un 100 % en peso de unidades monoméricas etilénicamente insaturadas seleccionadas de monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₂ y monómeros estirénicos;

- 5 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación (i) en el bloque [A] y en el bloque [B], se seleccionan del grupo que consiste en acetoacetoxietilmetacrilato, diacetona acrilamida, hidroxialquil (met)acrilatos y mezclas de los mismos.
- 10 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las unidades monoméricas etilénicamente insaturadas que albergan grupos funcionales de reticulación (i) en el bloque [A] y en el bloque [B], se seleccionan del grupo que consiste en acetoacetoxietilmetacrilato, diacetona acrilamida y mezclas de los mismos.
- 15 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el peso molecular promedio en número del copolímero de bloque está en el intervalo de 1000 a 50 000 g/mol.
- 20 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el peso molecular en peso del polímero P es > 50 000 g/mol.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero P es más hidrófobo que el bloque [A].
- 25 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el % en peso de los bloques [A][B] juntos está en el intervalo de un 0,5 a un 50 % basado en el peso de los bloques [A][B] y el polímero P.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un 20 % en peso del polímero P está unido covalentemente al copolímero de bloque.
- 30 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de control se selecciona del grupo que consiste en ditioésteres, tioésteres-tionas, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, xantatos y mezclas de los mismos.
- 35 11. Una composición polimérica obtenida por el proceso reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una composición de base de agua que comprende el copolímero de bloque-polímero preparado de acuerdo con el proceso reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o una composición polimérica de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente un agente de reticulación diferente.
- 40 13. Una tinta, pintura o adhesivo que comprende el copolímero de bloque-polímero preparado de acuerdo con el proceso reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o una composición polimérica de la reivindicación 11.
- 45 14. Uso de una formulación que comprende el copolímero de bloque-polímero preparado de acuerdo con el proceso reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o una composición polimérica de la reivindicación 11, para recubrir un sustrato.