



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 159**

51 Int. Cl.:
C08F 20/54 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **93911020 .1**
86 Fecha de presentación : **03.05.1993**
87 Número de publicación de la solicitud: **0638097**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.1995**

54 Título: **Preparación de polímeros reticulables utilizando macromonómeros como agentes de transferencia de cadena.**

30 Prioridad: **01.05.1992 US 876764**
22.05.1992 US 887626

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Darmon, Michael, J.;**
Berge, Charles, T.;
Antonelli, Joseph, Albert y
Murphy, Christopher, E.

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 284 159 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

Preparación de polímeros reticulables utilizando macromonómeros como agentes de transferencia de cadena.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la polimerización para obtener un polímero reticulable. La invención es particularmente útil para preparar polímeros para recubrimientos y otras composiciones curables. La invención emplea macromonómeros ω -insaturados como un agente de transferencia de cadena. Los macromonómeros de este tipo tienen una variedad de usos, incluyendo el control del peso molecular de los polímeros.

Antecedentes de la invención

En un proceso de polimerización, es necesario poder controlar el peso molecular del polímero producido, de modo que pueda ajustarse para un uso o necesidad particular. Por ejemplo, en sistemas de polimerización no perturbados, que tienden fundamentalmente a producir polímeros de alto peso molecular, puede ser deseable o necesario limitar el peso molecular de los polímeros producidos, y esto debe hacerse de una manera controlable y bastante predecible. Tales limitaciones en el peso molecular pueden ser deseables o necesarias en la preparación de disoluciones de polímeros para su uso en pinturas y acabados que requieran alto contenido en sólidos para garantizar una emisión de disolvente reducida durante su aplicación y, que además requieran una viscosidad baja para facilitar la fácil aplicación.

En polimerizaciones por radicales libres hay varios medios convencionales de efectuar tal limitación del peso molecular. Éstos, junto con problemas o inconvenientes notables, incluyen

(1) Una razón iniciador/monómero alta. Sin embargo esto puede ser costoso en cuanto al consumo de iniciador. Además, los niveles de iniciador alto pueden producir también grupos terminales no deseados en los polímeros producidos.

(2) Polimerización a altas temperaturas. Sin embargo, esto puede conducir a una despropagación no deseable, iniciación térmica y reacciones secundarias no deseadas.

(3) Añadir cantidades estequiométricas de agentes de transferencia de cadena de tiol al sistema de polimerización. Sin embargo, la incorporación acompañante de agentes que contienen azufre en el polímero puede hacerlo menos duradero de lo que se desea. También puede haber problemas de olor asociados al uso de agentes de transferencia de cadena que contienen azufre.

(4) Agentes de transferencia de cadena que emplean quelatos de cobalto (II) tal como se describe en la patente de los EE.UU. 4.680.352 y la patente de los EE.UU. 4.694.054. Sin embargo, un posible inconveniente de éstos es que algunos no funcionan en agua y algunos resultan adversamente afectados o se desactivan a pH bajo. Pueden provocar problemas de olor, especialmente si la interacción con algunos monómeros puede requerir altos niveles del quelato de cobalto.

(5) Agentes de transferencia de grupos tales como se describen en las patentes de los EE.UU. 4.417.034 y 4.414.372 o en la publicación de solicitud de patente europea 0 248 596. Sin embargo, son específicos para polímeros metacrilados y relativamente caros. También son sensibles a ciertos monómeros e impurezas que contienen hidrógenos activos, por ejemplo, hidroxilo, carboxilo, ácido carboxílico, o amina. Pueden requerirse disolventes especiales y pueden necesitarse monómeros de carboxilo e hidroxilo bloqueados que requieren una etapa especial de desbloqueo para activar el grupo protegido.

Se conoce el uso de oligómeros o macromonómeros insaturados de manera terminal o ω -etilénicamente como agentes de transferencia de cadena como un medio para controlar el peso molecular de determinados polímeros en algunos contextos. Ha habido varios estudios y artículos sobre macromonómeros que actúan como agentes de transferencia de cadena.

Se conocen macromonómeros, por ejemplo, tal como se describen en la patente de los EE.UU. número 4.547.327; patente de los EE.UU. número 4.170.582; patente de los EE.UU. número 4.808.656; patente japonesa 3.161.562; patente japonesa 3.161.593. Véase también, P. Cacioli, *et al.* J. Makromol. Sci-Chem., A23 (7), 839-852 y H. Tanaka, *et. al.*, Journal of Polymer Science; Part A; Polymer Chemistry, 27, 1741-1748 (1989).

J. Macromol. Sci.- Chem., A 23 (7) 839-852 (1986) describe una copolimeración por radicales libres de oligo (metacrilato de metilo) ω -insaturado con cada uno de acrilato de etilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo y acetato de vinilo, en los que se observa la incorporación de oligo(metacrilato de metilo) ω -insaturado al polímero, y los pesos moleculares de los copolímeros son sustancialmente más bajos que los de los homopolímeros obtenidos en ausencia de oligo(metacrilato de metilo) ω -insaturado, por lo demás, en condiciones idénticas.

El documento EP 0 135 280 A2 se refiere a procedimientos mejorados para la polimerización por radicales libres, particularmente a procedimientos mejorados en los que es posible controlar la etapa de crecimiento de la polimeri-

zación para producir copolímeros y homopolímeros de longitud de cadena relativamente corta, incluyendo copolímeros de bloque y de injerto, y se refiere además a nuevos iniciadores de estructura general $(R^1R^2R^3C)(R^4R^5R^6C)$ NOX que encuentran una aplicación particular en los procedimientos mejorados para la polimerización por radicales libres.

5

Es un objeto de esta invención proporcionar un método de polimerización para obtener polímeros reticulables empleando un macromonomero ω -insaturado como un agente de transferencia de cadena catalítico.

Es un objeto adicional controlar el peso molecular del polímero o copolímero producido.

10

La presente invención evita problemas asociados a los agentes de transferencia de cadena usados anteriormente de manera comercial, por ejemplo en la producción de recubrimientos y acabados. El presente método tiene varias ventajas significativas, temperaturas de polimerización más bajas, costes de iniciador reducidos, y menos color. El polímero y las composiciones resultantes pueden mostrar una mejor durabilidad. Por tanto, el presente método tiene la ventaja de reducir las variables que estrechan la utilidad de agentes de transferencia de cadena comunes o técnicas que se usan comúnmente. Este método también proporciona la introducción de unidades monoméricas aceptables en el polímero que se consideran comúnmente por los entendidos en la técnica, como que contribuyen a un efecto positivo o neutro hacia la durabilidad al desgaste natural y artificial.

15

Aún otro objeto es proporcionar un método mejorado para obtener un producto final de base de polímero menos sujeto a la degradabilidad por ultravioleta, haciéndolos útiles en muchas aplicaciones, tales como pinturas y acabados. Otras aplicaciones se encuentran en el área de formación de imágenes, electrónica, por ejemplo productos fotorresistentes, plásticos para construcción mecánica, y polímeros en general.

20

Estos y otros objetos se aclararán a continuación en el presente documento.

25

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una polimerización por radicales libres mejorada de una pluralidad de especies monoméricas, algunas de las cuales llevan grupos funcionales para proporcionar sitios de reticulado para el copolímero resultante. La polimerización se produce en presencia de un agente de transferencia de cadena, caracterizada la mejora por que el agente de transferencia de cadena es un macromonomero ω -insaturado, tal como se define a continuación. El polímero producido tiene grupos funcionales para el reticulado. En un aspecto adicional de la presente invención, se ha encontrado que los polímeros producidos de este modo mejoran las propiedades para su uso en recubrimientos, especialmente acabados y pinturas.

30

35

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a un método de polimerización por radicales libres de una composición monomérica deseada, para producir una amplia variedad de polímeros o copolímeros producidos a partir de olefinas tales como etileno, propileno o butadieno, vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo o fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, vinil éter, tetrafluoroetileno, estireno, ácidos acrílico o metacrílico y sus ésteres o amidas, cloropreno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, y/o mezclas de los mismos. En el caso de polímeros acrílicos o metacrílicos, la composición monomérica comprende monómeros que son ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico. Al menos una parte de los comonomeros llevan grupos funcionales que pueden servir de sitios de reticulado.

40

45

La invención puede ser útil, entre otras cosas, para controlar o reducir el peso molecular del polímero o copolímero así producido. La invención es también útil para situar grupos funcionales en los extremos de los polímeros, por ejemplo para producir telequélidos o pseudo-telequélidos. Otros usos importantes se explican en detalle a continuación.

50

El método de la presente invención emplea, como agente de transferencia de cadena de radicales libres, el uso de macromonomeros de peso molecular relativamente bajo, que tienen insaturación ω , macromonomeros que pueden producirse con un catalizador de transferencia de cadena de quelato metálico. Tales macromonomeros son compuestos que normalmente se componen de al menos dos unidades monoméricas. Sin embargo, aunque se prefiere menos, se contempla que los macromonomeros ω -insaturados pueden prepararse también sin polimerización, según una síntesis orgánica rutinaria o conocida.

55

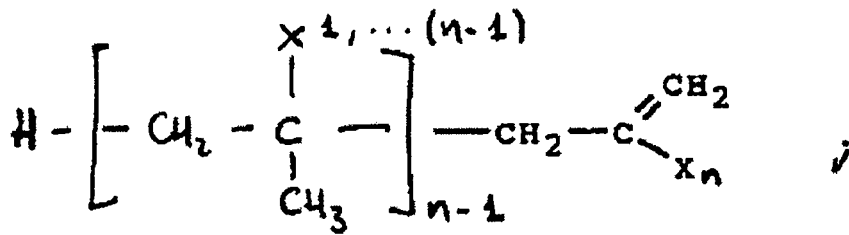
Los agentes de transferencia de cadena de macromonomeros empleados en la presente invención pueden ser un compuesto puro o una mezcla polidispersa de compuestos. Estos materiales tienen la utilidad, o bien solos o bien como combinaciones, cuando se usan como agentes de transferencia de cadena para prácticamente cualquier polimerización por radical libre.

60

Los presentes agentes de transferencia de cadena se usan preferiblemente como una mezcla polidispersa, mezcla que tiene una distribución de pesos moleculares que tiene un grado de polimerización muy bajo, es decir, $GP = 2$ a 100 , preferiblemente de 2 a 20 , y lo más preferiblemente de 2 a 7 . Para cada compuesto de macromonomeros en particular, n es un número entero.

65

Los macromonómeros de interés, así como los polímeros producidos por los mismos, presentan la estructura siguiente:

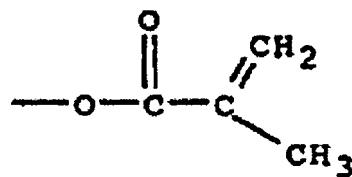


en la que n es, en promedio, de 2 a 100 y X¹ a Xⁿ es -CONR², -COOR, OR¹, -OCOR, -OCOOR¹, -NR¹COOR¹, halo, ciano, o un arilo o fenilo sustituido o no sustituido, en los que cada R se selecciona independientemente del grupo de hidrógeno, sililo o un alquilo sustituido o no sustituido, alquil éter, fenilo, bencilo, o arilo, en los que dichos grupos pueden estar sustituidos con epoxilo, hidroxilo, isocianato, ciano, amino, sililo, ácido (-COOH), halo o acilo; y en los que R¹ es el mismo que R excepto por el H; en los que cada alquilo se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarburos ramificados, no ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 12, preferiblemente de 1-6, y lo más preferiblemente de 1-4 átomos de carbono; halo o halógeno se refiere a bromo, yodo, cloro y flúor, preferiblemente cloro y flúor, y sililo incluye SiR²(R³)(R⁴) y similares, en los que R², R³ y R⁴ son independientemente alquilo, fenilo, alquil éter, o fenil éter, preferiblemente, siendo al menos dos de R², R³ y R⁴ un grupo hidrolizable, más preferiblemente dos de los cuales son alquil éter, en los que alquilo es tal como se definió anteriormente, preferiblemente metilo o etilo. Pueden condensarse una pluralidad de grupos sililo, por ejemplo, un organopolisiloxano tal como -Si(R²)₂-O-Si(R³)₂R⁴, en el que R², R³ y R⁴ son independientemente alquilo. Véase la patente de los EE.UU. 4.518.726 para grupos sililo en general.

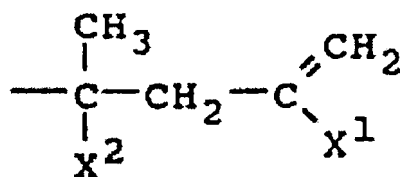
Una clase preferida de macromonómeros para su uso en la presente invención son los macromonómeros según la estructura anterior en la que X es -CONR₂, -COOR, fenilo sustituido o no sustituido, arilo, halo o ciano, y R es tal como se definió anteriormente. Se excluye el uso de un dímero puro cuando X¹ a Xⁿ es arilo o fenilo sustituido o no sustituido.

Una clase más preferida de macromonómeros para su uso en la presente invención son los macromonómeros según la estructura anterior en la que X es -COOR o fenilo y R es alquilo o fenilo no sustituido o sustituido con epoxilo, hidroxilo, alcoxisililo o hidrógeno.

Los macromonómeros empleados en la presente invención han de distinguirse de los macromonómeros más convencionales que tienen el siguiente grupo terminal:

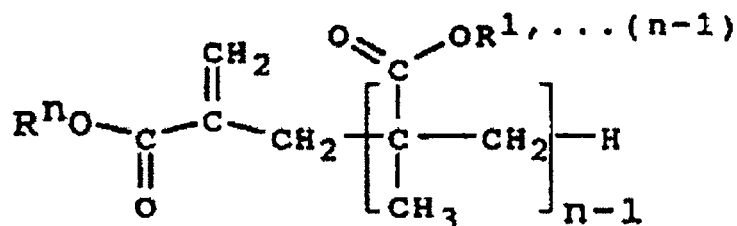


Preferiblemente, los macromonómeros empleados en la presente invención, así como los polímeros producidos por los mismos, se caracterizan por el siguiente grupo terminal:



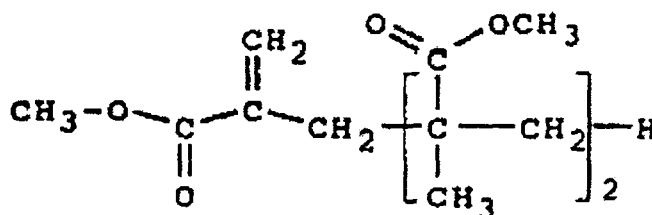
en el que X¹ y X² son independientemente (el mismo o distintos) X tal como se definió anteriormente.

Por ejemplo, una fórmula general para un macromonómero de metacrilato es la siguiente:



en la que R^1 a R^n son independientemente (el mismo o distintos) y se definen como anteriormente para R y n es en promedio de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 7.

Como ejemplo muy específico adicional, un trímero de metacrilato de metilo, en el que n es igual a 3 y R es igual a $-\text{CH}_3$, es el siguiente:



Tal como se indicó anteriormente, se emplean de manera adecuada en la presente invención dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., tal como se define anteriormente, o mezclas de los mismos. Mezclas de peso molecular cambiante son probablemente más fáciles de preparar en grandes cantidades. Puede producirse un amplio intervalo de oligómeros de peso molecular, que a su vez pueden destilarse para obtener un oligómero puro o más puro, por ejemplo el tetrámero. Los macromonómeros no tienen que estar en ninguna forma en particular. Los macromonómeros pueden almacenarse y añadirse en grandes cantidades, como líquidos o sólidos, mezclados en un disolvente, mezclados con monómeros.

Muchos de los macromonómeros, que pueden emplearse en el presente procedimiento, se conocen, por ejemplo, por lo enseñado en la solicitud de patente europea publicada de Janowicz 0 261 942, incorporada por referencia al presente documento. El dímero de alfa-metilestireno, que es el mismo que el compuesto 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, se conoce como un agente de transferencia de cadena, aunque no se cree convencional su preparación mediante un proceso de polimerización, por ejemplo un proceso de transferencia de cadena de quelato metálico, o su inclusión en una distribución del peso molecular. La invención reivindicada no incluye el uso del dímero puro, es decir, un compuesto según la fórmula anterior, en el que n es 2 y X es fenilo, pero no excluye una distribución de macromonómeros de este tipo que pueden incluir ese compuesto en particular. Sin embargo, los agentes de transferencia de cadena, con un grupo arilo o fenilo de este tipo, pueden preferirse menos por razones de las propiedades de los polímeros resultantes como consecuencia de la presencia de grupos terminales aromáticos derivados del agente de transferencia de cadena.

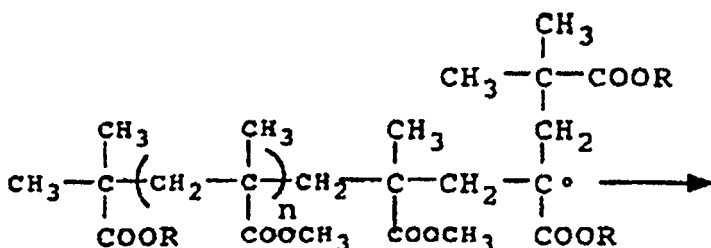
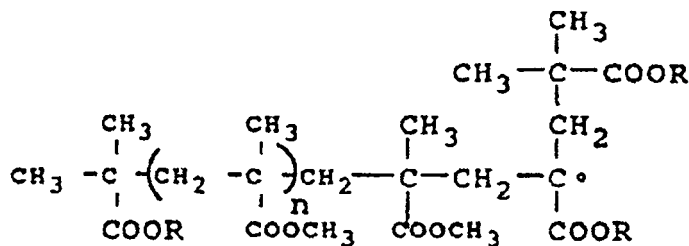
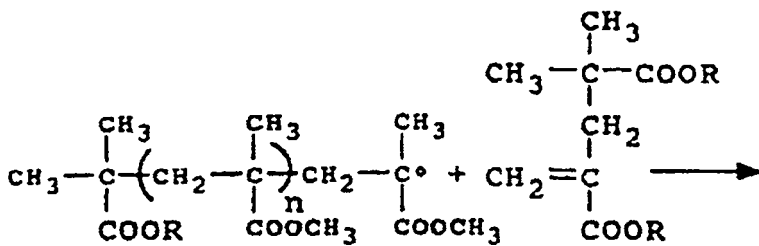
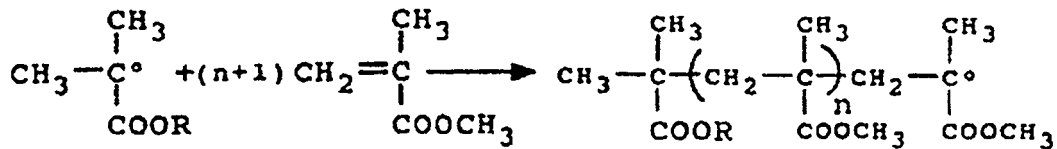
Según la presente invención, macromonómeros adecuados son dímeros, trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores de monómeros. Por tanto, los macromonómeros comprenden metacrilatos ramificados, no ramificados o cíclicos tales como metacrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, 2-etilhexilo y/o decilo; metacrilato de ciclohexilo, fenilo o bencilo; metacrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxietilo o hidroxipropilo, ácido metacrílico, metacrilonitrilo, metacrilamida, metacrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilamino-3-propilmetacrilamida, metacrilato de t-butilaminoetilo, y silanos tales como metacriloxipropiltrimetoxisilano, o mezclas de los anteriores, y muchos otros pueden emplearse. Son adecuados heteromacromonómeros, como por ejemplo el producto de reacción de metacrilato de metilo y metacrilonitrilo. Estos macromonómeros se producen más fácilmente mediante transferencia de cadena catalítica de quelato metálico, por ejemplo un quelato de cobalto, tal como se explicará a continuación, pero también podrían producirse mediante otros métodos.

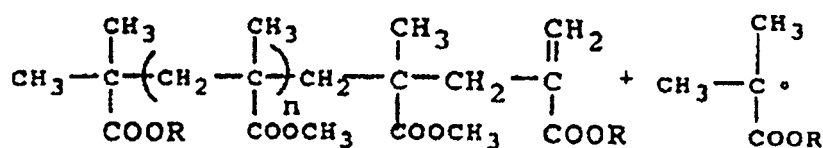
Los presentes macromonómeros pueden usarse, por ejemplo para controlar el peso molecular durante la polimerización de monómeros acrílicos y otros, en una cantidad eficaz de sólo un porcentaje en peso pequeño del macromonómero presente en la mezcla monomérica. Un intervalo adecuado de agente de transferencia de cadena de macromonómeros está entre el 0,01% y el 80% en peso, de manera preferida aproximadamente del 0,1% al 40%, y lo más preferiblemente del 1 al 10% en peso de los reactivos monoméricos. Para polimerización en masa o en perlas, en las que en algunos casos puede desearse reducir el peso molecular sólo ligeramente desde su peso molecular no regulado, entonces puede ser adecuado sólo del 0,001 al 5% del agente de transferencia de cadena de macromonómeros.

Los polímeros producidos según la presente invención tienen una amplia utilidad, incluyendo el uso en recubrimientos y selladores, básicamente siempre que un experto en la materia usaría un material polimérico de baja dis-

persividad, bajo peso molecular. Con respecto a los recubrimientos en los que se desea durabilidad, los polímeros y composiciones de los mismos, producidos según la presente invención, pueden tener propiedades ventajosas asociadas con los grupos terminales mencionados anteriormente. Por ejemplo, el rendimiento de QUV (quick ultra violet (ultravioleta rápido)) de productos transparentes producidos de este modo pueden mejorarse comparado con productos transparentes producidos con un método alternativo tal como un alto nivel de iniciador, alta temperatura, o agentes de transferencia de cadena alternativos. También pueden mejorarse las diferencias de viscosidad y/o miscibilidad. Por consiguiente, pueden prepararse polímeros sin los restos perjudiciales que se introducen por los métodos alternativos de control del peso molecular.

Aunque los solicitantes no desean limitarse a ninguna teoría, se cree que cuando se emplean los presentes agentes de transferencia de cadena de macromonómeros, el control del peso molecular acompañante se produce debido a que el macromonómero puede, además de copolimerizarse normalmente, también experimentar una reacción de escisión beta. Esta reacción de escisión beta provoca que parte de una molécula de macromonómeros se una al otro extremo de la molécula polimérica en crecimiento, terminando así su crecimiento. La parte separada del macromonómero, que ahora contiene un centro de radical libre, se propaga mediante su adición a monómeros libres en el sistema de reacción. Hasta el punto de que la copolimerización normal también tenga lugar, habrá unidades de macromonómeros adicionales incorporadas aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica. Si se hace que la escisión beta predomine sobre la copolimerización normal, entonces los polímeros telequéricos que tienen un grupo funcional unido a los extremos del polímero, pueden producirse a niveles altos. Aunque se ilustra con un grupo X en particular, a partir de la fórmula anterior, se cree que se produce el siguiente tipo de mecanismo de reacción.





5

La presente invención se refiere a la polimerización por radicales libres de monómeros insaturados, algunos de los cuales portan grupos funcionales para su posterior reticulado. Esto incluye la polimerización tal como sucede en la polimerización en suspensión, emulsión o disolución, en medios acuosos u orgánicos, tal como será familiar para los expertos en la técnica.

La polimerización puede ser un procedimiento discontinuo en el que los monómeros, iniciador y medios se cargan en un reactor y se calientan hasta una temperatura de polimerización eficaz. En un procedimiento discontinuo, puede llevarse a cabo la reacción a presión para evitar el reflujo de monómeros y el medio puede verse como absorbente del calor de reacción.

Los macromonómeros empleados en la presente invención se preparan normalmente mediante técnicas de polimerización en disolución estándar, pero pueden prepararse también mediante procedimientos de polimerización en emulsión, suspensión o masa. Preferiblemente, se emplea un catalizador de transferencia de cadena de quelato metálico en el método de preparación. Un método de este tipo se describe en la patente de los EE.UU. número 4.680.352 mencionada anteriormente, concedida a Janowicz *et al.* y en la patente de los EE.UU. número 4.694.054 concedida a Janowicz ambas de las cuales se nombran comúnmente y se incorporan íntegramente por referencia en el presente documento. Para obtener algunos de los macromonómeros de peso molecular relativamente bajo de la presente invención, podrían emplearse cantidades más altas de un agente de transferencia de cadena de quelato metálico. Puede usarse el mismo procedimiento de la técnica anterior para hacer los presentes oligómeros o macromonómeros de peso molecular relativamente bajo, tales como dímeros y trímeros. En efecto, se usa un agente de transferencia de cadena para hacer otro agente de transferencia de cadena.

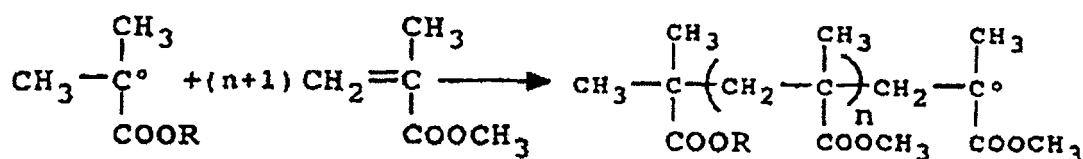
30

En la preparación de macromonómeros se emplea normalmente un iniciador que produce radicales con carbono central, suficientemente débiles para no destruir el agente de transferencia de cadena de quelato metálico. Los compuestos azoicos, tal como se describe a continuación, son iniciadores adecuados.

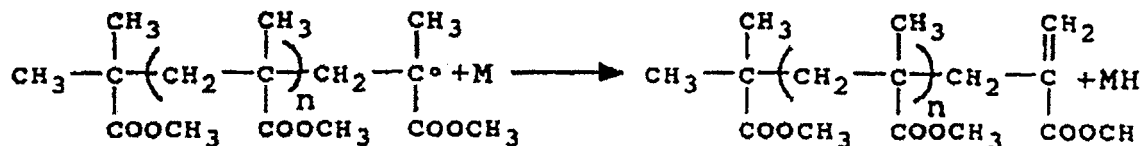
El método para producir los presentes macromonómeros puede emplear una amplia variedad de monómeros y mezclas de monómeros.

El tipo de secuencia de reacción que se emplea preferiblemente para preparar los presentes agentes de transferencia de cadena de macromonómeros, aunque con referencia al caso particular en el que X es -COOCH₃ en la fórmula anterior, se ilustra a continuación.

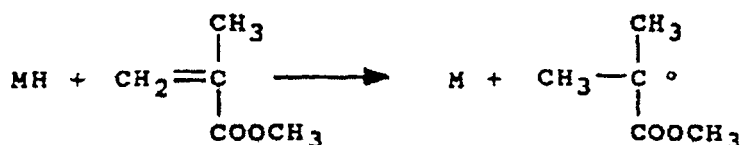
40



50



55



65

en la que "M" es un agente de transferencia de cadena catalítico de quelato metálico tal como uno de los complejos de cobalto conocidos por los expertos en la técnica.

ES 2 284 159 T3

Tal como será evidente para los expertos en la técnica, estos macromonómeros también podrían prepararse *in situ* a partir de los reactivos apropiados aunque se hacen preferiblemente de manera separada y luego se añaden a la mezcla de reacción de polimerización.

5 El proceso de polimerización según la presente invención, en el que los polímeros o copolímeros se producen empleando los agentes de transferencia de cadena de macromonómeros descritos anteriormente, se lleva a cabo de manera adecuada a de 20 a 200°C, preferiblemente a 40-160°C, más preferiblemente a 50-145°C.

10 Es adecuada cualquier fuente de radicales o cualquiera de las clases conocidas de iniciadores de polimerización, siempre que el iniciador tenga la solubilidad requerida en el disolvente o mezcla monomérica elegida y tenga una semivida apropiada a la temperatura de polimerización. Los iniciadores de polimerización pueden ser inducidos por redox o térmicamente o de manera fotoquímica, por ejemplo azo, peróxido, peroxiéster, o persulfato. Preferiblemente, el iniciador tiene una semivida de desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 1 hora a la temperatura de polimerización. Algunos iniciadores adecuados incluyen persulfato de amonio, azocumeno; 2,2'-azobis(2-metil) 15 butanonitrilo; 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico); y 2-(t-butilazo)-2-cianopropano. También pueden usarse otros iniciadores no azoicos que tienen la solubilidad requerida y semivida apropiada.

20 El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo como un procedimiento discontinuo, semidiscontinuo, continuo o de alimentación. Cuando se lleva a cabo en el modo discontinuo, el reactor se carga normalmente con macromonómeros y monómeros, o con el medio y monómeros. Luego se añade a la mezcla la cantidad de iniciador deseada, siendo normalmente la razón M/I (monómero con respecto a iniciador) de 10 a 200. En ejemplos típicos, se añade el catalizador de transferencia de cadena de macromonómeros en la cantidad tal que la razón catalizador/iniciador o C/I está en el intervalo de 0,10 a 20. Se calienta la mezcla durante el tiempo requerido, normalmente de media hora a diez horas.

25 Si la polimerización ha de llevarse a cabo como un sistema de alimentación, la reacción se lleva a cabo normalmente tal como sigue. Se carga el reactor con el medio, normalmente un disolvente orgánico. Se colocan los monómeros y macromonómeros en un recipiente separado. Se añade el medio y el iniciador en un recipiente separado. Se calienta el medio en el reactor y se agita mientras se introducen las disoluciones de monómeros y macromonómeros, por ejemplo 30 mediante una bomba de inyección u otro dispositivo de bombeo. La tasa de alimentación está determinada en gran medida por la cantidad de disolución. Cuando se completa la alimentación, debe continuar el calentamiento durante una media hora adicional o más.

35 En cualquier tipo de proceso, el polímero puede aislarse eliminando por extracción el medio y monómero sin reaccionar o mediante precipitación con un producto que no sea un disolvente. De manera alternativa, la disolución de polímeros puede usarse como tal si es apropiado para su aplicación.

40 El procedimiento de polimerización se lleva a cabo de manera adecuada con una variedad de monómeros en la mezcla de reacción empleada para formar el producto polimérico. Por ejemplo, pueden incluirse los monómeros de éster de acrilato y metacrilato y estireno. Los metacrilatos que son útiles en esta invención incluyen ésteres alquílicos ramificados, no ramificados o cíclicos de alcoholes C₁ a C₁₂ y ácido metacrílico, por ejemplo, metacrilato de metilo y etilo. Otros monómeros incluyen, pero no se limitan a, metacrilatos de alilo, alcoxisililo, glicidilo, hidroxilalquilo (por ejemplo, hidroxietilo e hidroxipropilo), aliloxietilo y mono o dialquilaminoalquilo, en los que el alquilo tiene de 45 manera adecuada de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

50 Otros monómeros que pueden polimerizarse según el presente procedimiento incluyen tetrafluoroetileno, cloruro de vinilo, estireno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, propileno, etileno, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, anhídridos maleico o itacónico y sus ácidos, y similares. La invención tiene una amplia aplicabilidad en el campo de la polimerización por radicales libres y puede usarse para producir polímeros y composiciones que tienen muchos usos. Los polímeros producidos de ese modo pueden mostrar mejor durabilidad, incluyendo mejor resistencia a la degradabilidad por ultravioleta. Los polímeros de este tipo pueden usarse en recubrimientos, incluyendo recubrimien- 55 tos transparentes y pinturas o acabados de recubrimiento de base para automóviles y otros vehículos o acabados de mantenimiento para una amplia variedad de sustratos. Tales recubrimientos pueden incluir adicionalmente pigmentos, agentes de durabilidad, inhibidores de corrosión y oxidación, agentes de control de curvatura, copos metálicos, y otros aditivos. Se encuentran aplicaciones adicionales en los campos de la formación de imágenes, electrónica, por ejemplo capas fotorresistentes, plásticos para construcción mecánica, adhesivos, selladores y polímeros en general.

60 Tal como se indicó anteriormente, la polimerización puede llevarse a cabo o bien en ausencia de, o en presencia de un medio de polimerización. Son adecuados muchos disolventes orgánicos comunes como medios de polimerización. Éstos incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xilenos; éteres, tales como tetrahidrofurano, dietil éter y los éteres dialquílicos y monoalquílicos de etilenglicol y polietilenglicol disponibles comúnmente, incluyendo celosolves y carbitoles; ésteres alquílicos de ácidos orgánicos y éteres-ésteres mixtos, tales como monoalquil éter-ésteres monoalcanoato de etilenglicol. Además son adecuadas las cetonas, tales como acetona, butanona, 65 pentanona y hexanona, tal como lo son alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol. Puede ser ventajoso usar mezclas de dos o más disolventes. Pueden preferirse determinados disolventes por razones toxicológicas o medioambientales.

ES 2 284 159 T3

La invención tiene varios usos importantes. Según un aspecto de la presente invención, la polimerización por radicales libres, se lleva a cabo en medio orgánico, agua o masa, de una combinación de monómeros distintos, en la que la mezcla de reacción comprende:

- 5 (a) al menos un monómero, que además de insaturación, tiene un grupo funcional reactivo y
- (b) una cantidad eficaz de un macromonómero que tiene la estructura de grupo terminal requerido, por ejemplo tal como se obtiene por medio de la transferencia de cadena de cobalto.

10 El grupo funcional reactivo adecuado incluye, por ejemplo, -OH, COOH, epoxilo, sililo, amina, amida, acetoacetoxilo, ahnídrido, cianato o combinaciones de los mismos. La mezcla de reacción que se polimeriza comprende de manera adecuada del 0,1 al 100 por ciento en peso, preferiblemente del 2 al 60 por ciento, más preferiblemente del 10 al 50% en peso, y lo más preferiblemente del 20 al 40 por ciento en peso de monómeros que portan tales sitios reactivos o reticulables. Los monómeros pueden comprender monómeros habituales o los mismos macromonómeros
15 producidos a partir de unidades o que tienen grupos colgantes voluminosos.

Los productos de polímeros reticulables según la presente invención tienen de manera adecuada un peso molecular promedio en número por grupo funcional de 70 a 6000, preferiblemente de 200-2000, y más preferiblemente de 200-1000. Los polímeros reticulables de este tipo son útiles en una variedad de aplicaciones que incluyen aglutinantes curables en recubrimientos, agentes de reticulado, agentes de dispersión de pigmentos y adhesivos.

El producto de esta polimerización es específicamente útil en composiciones reticulables o curables, por ejemplo recubrimientos termoplásticos útiles como pinturas, acabados o películas protectoras. La composición puede comprender un aglutinante autoreticulable, por ejemplo, silano o isocarbodiimida.

25 Alternativamente, tales composiciones pueden comprender, en peso de (a) y (b) a continuación:

- (a) del 5 al 60 por ciento, preferiblemente del 20 al 40 por ciento de un agente de reticulado y
- 30 (b) del 40 al 95 por ciento, preferiblemente del 80 al 60 por ciento de un polímero funcional producido mediante el presente procedimiento de polimerizar un monómero funcional en presencia de un macromonómero que tiene la estructura de grupo terminal requerida.

Tal composición puede usarse en recubrimientos pigmentados o no pigmentados. En acabados de automóviles, es habitual aplicar un recubrimiento transparente sobre un recubrimiento de base en los que o bien el recubrimiento de base o el recubrimiento transparente. Según la presente invención, uno o más de los polímeros contenidos en el recubrimiento de base, recubrimiento transparente o ambos pueden producirse mediante polimerización de monómeros en presencia de un macromonómero que tiene una estructura de grupo terminal del tipo requerido para el efecto de transferencia de cadena según el presente método de polimerización. Esto incluiría el procedimiento para aplicar un recubrimiento transparente sobre un recubrimiento de base en el que o bien el recubrimiento de base o el recubrimiento transparente es una composición a base de disolvente o acuosa.

En otro aspecto de la presente invención, a consecuencia de la reacción de escisión beta mencionada anteriormente que sucede cuando está presente una cantidad eficaz de macromonómero, es posible, para cada molécula polimérica producida, tener un doble enlace carbono-carbono que puede copolimerizarse con otros monómeros. Por tanto, pueden usarse los macromonómeros definidos actualmente, según otro aspecto de la presente invención, para producir un producto de macromonómeros. Es especialmente útil para preparar macromoléculas con grupos terminales acrílico, vinilo. Una característica principal es la utilización de los macromonómeros de peso molecular bajo definidos anteriormente como agentes de transferencia de cadena de radicales en la polimerización de la composición monomérica deseada. Por tanto, se usa el agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular, así como para proporcionar una ruta para macromoléculas con grupos terminales vinilo o etileno.

Una ventaja importante de este método de preparar macromoléculas con grupo terminal vinilo es que puede polimerizarse una amplia variedad de monómeros sin afectar desfavorablemente el peso molecular del producto de macromonómero deseado. Tal como se indicó anteriormente, los métodos habituales de preparación de macromoléculas con grupo terminal vinilo están sujetos a la sensibilidad frente a monómeros que contienen protones activos. Un ejemplo sería catalizadores de dioxima y fosforo de cobalto. La patente de los EE.UU. número 4.680.352 y patentes posteriores de Janowicz *et al.* demuestran ejemplos típicos. Tales catalizadores de cobalto se usan ampliamente para preparar macromoléculas con grupo terminal vinilo, pero tienen el inconveniente de no actuar bien con monómeros que contienen hidroxilo y/o carboxilo cuando se usan a bajos niveles. Además, el uso a alto nivel de estos catalizadores puede producir un color inaceptable en la resina. En general, los catalizadores de cobalto son menos eficaces con monómeros de acrilato.

En otro aspecto de la presente invención, es posible producir polímeros funcionales de manera terminal. Esto se consigue mediante la presencia, en la mezcla de reacción, de un macromonómero que tiene al menos un grupo funcional reactivo, por ejemplo, -OH, -COOH, epoxilo, isocianato, amida, amina, sililo y similares.

Pueden denominarse los polímeros u oligómeros producidos de este modo como polímeros telequéricos o pseudo-telequéricos. La característica principal, según este aspecto de la invención, es la utilización de macromonómeros ω -insaturados de peso molecular muy bajo, producidos a partir de monómeros que contienen un grupo funcional, como agentes de transferencia de cadena de radicales en la polimerización de una composición monomérica deseada. Por tanto se usan los agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular, así como para proporcionar una ruta para macromoléculas funcionalizadas de manera terminal. En la etapa de transferencia de cadena, el radical de propagación contendrá el grupo funcional deseado, proporcionando así un extremo terminal iniciador, con, además funcionalidad. Cuando se usa un iniciador que contiene el grupo funcional deseado, los polímeros producidos tendrán un grado de funcionalidad más alto en ambos extremos terminales.

Por ejemplo, un polímero con un grupo terminal hidroxilo de metacrilato de metilo, que tiene un peso molecular (M_n) de 2000 (GP = 20), podría producirse polimerizando monómeros de metacrilato de metilo con un iniciador de radicales que contiene hidroxilo en presencia de un macromonómero producido a partir de metacrilato de hidroxietilo que tiene un GP igual a 2. El procedimiento de transferencia de cadena, por definición, termina la cadena de radicales creciente. Un grupo terminal específico se sitúa en el extremo del polímero que, en este caso, es un grupo metacrílico de hidroxietilo. Conjuntamente con esta transferencia, se produce un radical de metacrilato de hidroxilo, que se convierte en el nuevo radical de propagación.

Los pseudo-telequéricos son polímeros definidos como de carácter telequérico, pero que también tienen bajos niveles de monómero funcional. Por ejemplo, según el ejemplo anterior, habría metacrilato de hidroxietilo con el monómero de metacrilato de metilo. Estos polímeros son útiles en aplicaciones de recubrimiento que usan grupos funcionales como sitios de reticulación. Este método aseguraría que un porcentaje muy alto de los polímeros contendría al menos dos sitios reticulables. Esto es particularmente importante para polímeros de peso molecular bajo.

La ventaja de este método de preparación de macromoléculas telequéricas es que puede polimerizarse una amplia variedad de monómeros sin afectar desfavorablemente el peso molecular del polímero deseado. Pueden usarse los monómeros fácilmente disponibles para generar los agentes de transferencia de cadena de macromonómeros.

Por tanto, según uno de los aspectos de la presente invención, los polímeros terminados con un grupo funcional, tales como los telequéricos y/o pseudo-telequéricos, pueden prepararse de manera ventajosa y barata. Como resultado, pueden proporcionarse polímeros de peso molecular más bajo que, a su vez, pueden ayudar con los problemas con COV (compuestos orgánicos volátiles). El reticulación es eficaz teniendo sitios reactivos en uno o ambos extremos. También hay, si se desea, una probabilidad más baja de monómeros funcionales múltiples por polímero que, a su vez, puede ayudar a disminuir el coste de monómeros funcionales más caros.

En otro aspecto de la presente invención, los copolímeros de bloque pueden producirse si la escisión beta mencionada anteriormente está hecha para predominar. Por tanto, por ejemplo, la presencia, durante la polimerización, de un macromonómero que consiste en 20 unidades monoméricas de metacrilato de glicidilo, situaría una secuencia de 19 unidades de metacrilato de glicidilo en un extremo de la molécula polimérica y un único grupo glicidilo en el otro extremo. Los polímeros de bloque de este tipo tienen una variedad de usos, tal como se apreciará por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, tales polímeros de bloque son útiles para hacer agentes de dispersión de pigmentos.

Un método de preparación de polímeros de bloque de este tipo es ventajoso porque el uso indirecto de agentes de transferencia de cadena de cobalto evita cualquier problema con los últimos compuestos y puede también ser menos caro, debido a que los presentes oligómeros pueden hacerse en masa.

Este método es especialmente útil para preparar copolímeros de bloque acrílicos. La característica principal es la utilización de macromonómeros con grupo terminal vinilo o ω -insaturados, hechos a partir de monómeros requeridos por uno de los bloques deseados en el polímero de bloque, como un agente de transferencia de cadena de radicales libres en la polimerización de una composición monomérica para el otro bloque. Por tanto se usa el agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular, así como para proporcionar una ruta para copolímeros de bloque.

Por ejemplo, si la macromolécula con grupo terminal vinilo es poli(metacrilato de metilo), con un GP = 10,5 (M_n = 1050), entonces, esto proporcionará un bloque de metacrilato de metilo (MMA) con un GP = 9,5 (con una pérdida de 1,0 GP durante la etapa de transferencia de cadena). Usando esto en la síntesis de un MMA/BMA (60/40 copolímero de bloque; M_n = 1580) el bloque "A" (MMA o metacrilato de metilo) tendría un GP = 9,5 y el bloque "B" (BMA o metacrilato de butilo) tendría un GP = 4,5.

La ventaja de este método de preparación de copolímeros de bloque es que puede polimerizarse una amplia variedad de monómeros sin afectar desfavorablemente el peso molecular del polímero deseado. Los monómeros fácilmente disponibles pueden usarse para generar el agente de transferencia de cadena de macromonómero que posteriormente se convierte en el bloque "A" en la síntesis.

Los siguientes ejemplos demuestran el método de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes son en peso y todos los pesos moleculares se basan en un patrón de poliestireno.

ES 2 284 159 T3

Ejemplos 1-3

Los ejemplos 2 y 3 ilustran un procedimiento de polimerización en emulsión según el presente método, siendo el ejemplo 1 (referencia) un control. Se emplean cantidades variables de X, en peso de la mezcla de reacción, del agente de transferencia de cadena de macromonomero. La composición de reacción global, en peso, es BMA/2EHMA/HEMA/MAA/metacrilamida/pMMA oligomérico en la razón respectiva de 30-X:61:3:3:3:X, en la que BMA es metacrilato de butilo, 2EHMA es metacrilato de 2-etilhexilo, HEMA es metacrilato de hidroxietilo, MMA es metacrilato de metilo, y pMMA es un macromonomero de poli(metacrilato de metilo) del tipo descrito por la fórmula general anterior y que tiene un peso molecular promedio en número (más adelante M_n) de 316 y una dispersividad polimérica o M_w/M_n (más adelante D) de 1,31. El iniciador de la polimerización es persulfato de amonio. Se emplearon los componentes siguientes en la polimerización.

		<u>Partes en peso</u>
15	<u>Parte 1</u>	
	Agua desmineralizada	250,94
	TREM LF-40	1,33
20	Dupanol WAQE	1,11
	<u>Parte 2</u>	
25	Agua desmineralizada	32,64
	Persulfato de amonio	0,76
	<u>Parte 3</u>	
30	Metacrilato de butilo	90,52-X
	Metacrilato de 2-etilhexilo	184,05
	Metacrilato de hidroxietilo	9,05
	Metacrilamida	9,05
35	Ácido metacrílico	9,05
	pMMA oligomérico	X
	TREM LF-40	3,80
	DUPANOL WAQE	3,11
40	Agua desmineralizada	181,87
	<u>Parte 4</u>	
45	Agua desmineralizada	<u>80,88</u>
	Total	858,16

En la lista anterior, TREM LF-40 es dodecil alil sulfosuccinato de sodio (40%) en agua y DUPANOL WAQE es lauril sulfato de sodio (30%) en agua son estabilizantes de emulsión disponibles comercialmente.

Se carga la parte 1 en un reactor de 2 litros, se mezcla hasta la disolución y se calienta hasta 185-187°F. Se carga la parte 2 en un recipiente de alimentación de iniciador en orden, se mezcla y se disuelve. Se carga la parte 3 en el recipiente de alimentación de monómero en orden, sin mezclar. Se emulsionan previamente los contenidos de la parte 3 y se ajustan hasta una temperatura de emulsión de 80-85°F. Se inicia la polimerización añadiendo el 5% de la parte 3 al reactor en una única tirada. Se estabiliza la temperatura del reactor hasta 185-187°F y se añade toda la parte 2 (disolución del iniciador) en una única tirada. Aumentará la temperatura del reactor. Cuando se vuelve estable, se añade el resto de la parte 3 durante 90 minutos. Se controla la temperatura del reactor hasta 190-194°F. Tras completarse la adición de la parte 3, se mantiene el reactor a una temperatura de 190-194°F durante 60 minutos, se enfría hasta 100°F, y se añade la parte 4 durante 5 minutos.

El contenido en sólidos del producto es del 35,35%. Se muestran los resultados para el producto obtenido en cada uno de los ejemplos 1 a 3 en la tabla 1 de a continuación. Esta tabla demuestra que las adiciones de bajo nivel del pMMA oligomérico es un agente de transferencia de cadena eficaz, en un sistema acuoso, que reduce eficazmente el peso molecular del látex de un peso molecular no determinado que se creía que tenía potencialmente de un M_n mayor de 100.000 a un M_n inferior a 12.000. La tabla 1 también demuestra que la reducción del peso molecular tiene poco efecto o ninguno sobre el tamaño de partícula medio del látex.

Tabla 1

BMA / 2EHMA / HEMA / MAA / METACRILAMIDA/ pMMA oligomérico (EN PESO)

30-X : 61 : 3 : 3 : 3 :

X

	ATC	Tamaño de partícula					
	OLIGOMÉRICO						
EJEMPLO	(M _n = 316 ; D = 1,31)	X	M _n	M _w	Dispersividad	Diámetro medio	Desviación estándar
1*	CONTROL	0	.	.	.	107 nm	31 nm
2	pMMA	5	11743	31156	2,65	105 nm	30 nm
3	pMMA	1,0	7196	22997	3,20	108 nm	27 nm

. peso molecular demasiado alto para disolver en disolvente para el análisis CPG

*(referencia)

Ejemplos 4 a 8

Los ejemplos 5 a 8 ilustran un procedimiento de emulsión según la presente invención, siendo el ejemplo 4 (referencia) el control. Se utilizaron los mismos macromonómeros que en los ejemplos 2-3, excepto que se introdujo el agente de transferencia de cadena pMMA en la reacción o bien mediante la adición directa al comienzo de la polimerización (todo en el reactor) o bien se añadió simultáneamente con los monómeros durante 90 minutos. La composición de reacción global, en peso, es de nuevo BMA/2EHMA/HEMA/MAA/metacrilamida/pMMA oligomérico según la razón respectiva de 30-X:61:3:3:3:X, en la que X varía en cada ejemplo tal como se muestra en la tabla 2 de a continuación. En estos ejemplos, el iniciador de la polimerización es el compuesto azoico 4,4'-bis-azobis(ácido 4-cianoaléxico). Se emplearon los componentes siguientes.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 159 T3

		<u>Partes en peso</u>
	<u>Parte 1</u>	
5	Agua desmineralizada	250,94
	TREM LF-40	1,33
	DUPANOL WAQE	1,11
	pMMA oligomérico (ejemplos 5 y 6)	X
10	<u>Parte 2</u>	
	Agua desmineralizada	32,64
15	4,4'-bis-azobis(ácido 4-cianoaléxico)	0,93
	<u>Parte 3</u>	
20	Metacrilato de butilo	90,52-X
	Metacrilato de 2-etilhexilo	184,05
	Metacrilato de hidroxietilo	9,05
	Metacrilamida	9,05
	Ácido metacrílico	9,05
25	pMMA oligomérico (ejemplo 7 y 8)	X
	TREM LF-40	0,80
	DUPANOL WAQE	3,11
	Agua desmineralizada	181,87
30	<u>Parte 4</u>	
	Agua desmineralizada	<u>80,88</u>
35	Total	858,16

40 Se carga la parte 1 en un reactor de 2 litros, se mezcla hasta la disolución y se calienta hasta 185-187°F. Se carga la parte 2 en un recipiente de alimentación de iniciador en orden, se mezcla y se disuelve. Se carga la parte 3 en el recipiente de alimentación de monómero en orden, sin mezclar. Se emulsionan previamente los contenidos de la parte 3 y se ajustan hasta una temperatura de emulsión de 80-85°F. Se inicia la polimerización añadiendo el 5% de la parte 3 al reactor en una única tirada. Se estabiliza la temperatura del reactor hasta 185-187°F y se añade toda la parte 2 (disolución del iniciador) en una única tirada. Aumentará la temperatura del reactor. Cuando se vuelve estable, se añade el resto de la parte 3 durante 90 minutos. Se controla la temperatura del reactor hasta 190-194°F. Tras completarse la adición de la parte 3, se mantiene el reactor a una temperatura de 190-194°F durante 60 minutos, se enfría hasta 100°F, y se añade la parte 4 durante 5 minutos.

50 El contenido en sólidos del producto fue del 35,25%. Se muestran los resultados para el producto polimérico obtenido en cada uno de los ejemplos 4-8 en la tabla 2 de a continuación. Esta tabla demuestra la eficacia de los agentes de transferencia de cadena oligoméricos utilizando un iniciador de la polimerización soluble en agua diferente. De nuevo el control (el ejemplo 4) proporciona un látex con peso molecular que no puede medirse, pero se supone que es superior a una M_n de 100.000. La adición del pMMA a la polimerización, o bien colocándolo en el reactor en el comienzo del procedimiento (ejemplos 5 y 6) o bien mediante la adición continua simultánea con otros monómeros (ejemplos 7 y 8), proporciona la reducción sustancial del peso molecular. El tamaño de partícula no varía muy por encima del control y en la mayor parte de los casos se encontró que era inferior al control.

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 2

BMA / 2EHMA / HEMA / MAA / METACRILAMIDA/ pMMA oligomérico (EN PESO)

30-X : 61 : 3 : 3 : 3 : X

ATC		Tamaño de partícula						
OLIGOMÉRICO								
EJEMPLOS	($M_n = 316$; D = 1,31)	X	Localización del ATC	M_n	M_w	Dispersividad	Diámetro medio	Derivación estándar
4*	CONTROL	0		.	.	.	144 nm	24 nm
5	pMMA	5	Reactor	11260	22063	1,96	166 nm	56 nm
6	pMMA	10	Reactor	12083	24181	2,00	112 nm	37 nm
7	pMMA	5	Alimentación	19237	59256	3,08	126 nm	38 nm
8	pMMA	10	Alimentación	6717	15760	2,35	115 nm	25 nm

. peso molecular demasiado alto para disolver en disolvente para el análisis CPG

*(referencia)

ES 2 284 159 T3

Ejemplos 9-10

Estos ejemplos ilustran un procedimiento de emulsión según la presente invención que tiene un macromonómero funcional, poli(metacrilato de hidroxietilo) o pHEMA. La composición de reacción global, en peso, es BMA/2EHMA/5 MAA/metacrilamida/pHEMA, según la razón respectiva de 30:61:3:3:3: en la que 2EHMA es metacrilato de 2-etilhexilo, MMA es metacrilato de metilo, y HEMA es metacrilato de hidroxietilo, y pHEMA es un agente de transferencia de cadena del macromonómero poli(metacrilato de hidroxietilo). Se emplearon los componentes siguientes.

		<u>Partes en peso</u>
10	<u>Parte 1</u>	
	Agua desmineralizada	250,40
	TREM LF-40	1,33
15	DUPANOL WAQE	1,11
	<u>Parte 2</u>	
20	Agua desmineralizada	32,64
	Persulfato de amonio (ejemplo 9)	0,76
	4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (ejemplo 10)	0,93
25	<u>Parte 3</u>	
	Metacrilato de butilo	90,52
	Metacrilato de 2-etilhexilo	184,05
30	Metacrilamida	9,05
	Ácido metacrílico	9,05
	pHEMA*	12,57
	TREM LF-40	3,80
35	DUPANOL WAQE	3,11
	Agua desmineralizada	181,87
	<u>Parte 4</u>	
40	Agua desmineralizada	<u>80,88</u>
	TOTAL	858,16
45	* al 72% en metiletil cetona	

Se carga la parte 1 en un reactor de 2 litros, se mezcla hasta la disolución y se calienta hasta 185-187°F. Se carga la parte 2 en un recipiente de alimentación de iniciador en orden, se mezcla y se disuelve. Se carga la parte 3 en el recipiente de alimentación de monómero en orden, sin mezclar. Se emulsionan previamente los contenidos de la parte 3 y se ajustan hasta una temperatura de emulsión de 80-85°F. Se inicia la polimerización añadiendo el 5% de la parte 3 al reactor en una única tirada. Se estabiliza la temperatura del reactor hasta 185-187°F y se añade toda la parte 2 (disolución del iniciador) en una única tirada. Aumentará la temperatura del reactor. Cuando se vuelve estable, se añade el resto de la parte 3 durante 90 minutos. Se controla la temperatura del reactor hasta 190-194°F. Tras completarse la adición de la parte 3, se mantiene el reactor a una temperatura de 190-194°F durante 60 minutos, se enfría hasta 100°F, y se añade la parte 4 durante 5 minutos.

El contenido en sólidos del producto es del 34,07%. Se muestran los resultados para el producto polimérico obtenido en la tabla 3 de a continuación. La tabla 3 demuestra que el agente de transferencia de cadena oligomérico funcionalizado (pHEMA) también puede actuar como un agente de transferencia de cadena eficaz utilizando iniciadores de la polimerización o bien de persulfato o bien azoicos.

65

Tabla 3

BMA / 2EHMA / MAA / METACRILAMIDA / HEMA OLIGOMÉRICO (EN PESO)									
30 : 61 : 3 : 3 : 3									
ATC		Iniciador		Tamaño de partícula					
OLIGOMÉRICO									
EJEMPLO	(M _n = 320 ; D = 1,24)	gramos	tipo	M _n	M _w	Dispersividad	Díámetro medio	Díámetro estándar	Derivación
1*	CONTROL	0,76	Persulfato de amonio	.	.	.	107 nm	31 nm	
9	pHEMA	0,76	Persulfato de amonio	40983	209451	5,11	135 nm	29 nm	
4*	CONTROL	0,93	Compuesto azoico**	.	.	.	144 nm	24 nm	
10	pHEMA	0,93	Compuesto azoico**	44915	406319	9,05	142 nm	estrecho	

. peso molecular demasiado alto para disolver en disolvente para el análisis CPG

*(referencia)

** 4,4' -bis-azobis(ácido 4-cianovalérico)

ES 2 284 159 T3

Ejemplos 11 a 13

Los ejemplos 12 y 13, con el ejemplo 11 (referencia) como control, ilustran, según el presente método, la preparación de un polímero en un sistema acuoso, a partir de MMA/STY/2EHA/HEA/MAA/METACRILAMIDA/pMMA OLIGOMÉRICO en la razón respectiva, en peso, de 26,5-X:15:50:3,0:3,0:25:X, en el que MMA es metacrilato de metilo, STY es estireno, 2EHA es acrilato de 2-etilhexilo, HEA es acrilato de hidroxietilo, MAA es ácido metacrílico, y “pMMA oligomérico” es un macromonómero de poli(metacrilato de metilo) según la presente invención. Se emplean los componentes siguientes en la polimerización.

		<u>Partes en peso</u>
10	<u>Parte 1</u>	
	Agua desmineralizada	250,94
15	TREM LF-40	1,33
	DUPANOL WAQE	1,11
	<u>Parte 2</u>	
20	Agua desmineralizada	32,64
	Persulfato de amonio	0,76
25	<u>Parte 3</u>	
	Metacrilato de metilo	82,66-X
	Estireno	46,80
30	Acrilato de 2-etilhexilo	156,00
	Acrilato de 2-hidroxietilo	9,36
	Ácido metacrílico	9,36
	pMMA oligomérico	X
	Metacrilamida	7,80
35	TREM LF-40	3,80
	DUPANOL WAQE	3,11
	Agua desmineralizada	181,87
40	<u>Parte 4</u>	
	Agua desmineralizada	<u>79,00</u>
45	Total	783,88

Se carga la parte 1 en un reactor de 2 litros, se mezcla hasta la disolución y se calienta hasta 185-187°F. Se cargan los componentes de la parte 2 en un recipiente de alimentación de iniciador en orden, se mezclan y se disuelven. Se carga la parte 3 en el recipiente de alimentación de monómero en orden tal como se nombran en la lista, sin mezclar. Se emulsionan previamente los contenidos de la parte 3 y se ajustan hasta una temperatura de emulsión de 80-85°F. Tan pronto como se produce la emulsión, se hace gotear el 5% de la alimentación de monómero en el reactor en una única tirada. Se estabiliza la temperatura del reactor hasta 185-187°F y se añade toda la parte 2 en una única tirada. Comenzará a aumentar la temperatura del reactor en aproximadamente 5 minutos. Cuando la temperatura comienza a nivelarse, se añade entonces el resto de la parte 3 durante 90 minutos. Debe controlarse la temperatura hasta 190-194°F. Tras completarse la adición de la parte 3, se mantiene la temperatura durante 60 minutos y entonces se enfría hasta 104°F. Se añade la parte 4 al recipiente de alimentación durante 5 minutos.

Los sólidos teóricos son del 29,25%. Se muestran los resultados en la tabla 4 de a continuación y demuestran que el agente de transferencia de cadena pMMA oligomérico puede reducir el peso molecular polimérico de los polímeros que se componen mayormente de monómeros de acrilato y estireno.

65

ES 2 284 159 T3

Tabla 4

MMA / STY / 2EHA / HEA / MAA / METACRILAMIDA/ MMA OLIGOMÉRICO (EN PESO)

26,5 - X : 15 : 50 : 3 : 3 : 2,5 : X

ATC OLIGOMÉRICO		Tamaño de partícula						
EJEMPLO	(M _n = 294 ; D = 1,24)	X	Tipo de iniciador	M _n	M _w	Dispersividad	Diámetro medio	Derivación estándar
11*	CONTROL	5	Persulfato de amonio	.	.	.	86 nm	estrecho
12	pMMA	5	Persulfato de amonio	17054	44167	2,59	79,8 nm	26 nm
13	pMMA	10	Persulfato de amonio	10015	23170	2,31	81,2 nm	estrecho

. peso molecular demasiado alto para disolver en disolvente para el análisis CPG

*(referencia)

Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra, según el presente método, la preparación de un polímero en un sistema acuoso, a partir de MMA/STY/2EHA/HEA/MAA/N-metilol-metacrilamida/pMMA oligomérico en la razón respectiva, en peso de 24:1:50:5,0:5,0:5:10, en el que MMA es metacrilato de metilo, STY es estireno, 2EHA es acrilato de 2-etilhexilo, HEA es acrilato de hidroxietilo, MAA es ácido metacrílico, y "pMMA oligomérico" es un macromonomero de poli (metacrilato de metilo) según la presente invención. Se emplean los componentes siguientes en la polimerización.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 284 159 T3

		<u>Partes en peso</u>
	<u>Parte 1</u>	
5	Agua desmineralizada	878,29
	TREM LF-40	4,66
	POLYSTEP B1	3,33
10	<u>Parte 2</u>	
	Agua desmineralizada	104,24
	Persulfato de amonio	2,66
15	<u>Parte 3</u>	
	Metacrilato de metilo	360,97-X
	Estireno	10,62
20	Acrilato de 2-etilhexilo	530,84
	Acrilato de 2-hidroxietilo	53,08
	Ácido metacrílico	53,08
	Macromonomero pMMA	X
25	N-metilol-metacrilamida	88,47
	TREM LF-40	13,30
	POLYSTEP B1	9,31
	Agua desmineralizada	547,45
30	<u>Parte 4</u>	
	Agua desmineralizada	10,01
35	Persulfato de amonio	1,50
	<u>Parte 5</u>	
40	Amoniaco acuoso (29%)	19,96
	Biocida	2,66
	Agua desmineralizada	369,96
45	Total	3064,38
	Total en sólidos	1081,63
	Sólidos teóricos	35,30

50 Se carga la parte 1 en un reactor de 2 litros, se mezcla hasta la disolución y se calienta hasta 185-187°F. Se cargan los componentes de la parte 2 en un recipiente de alimentación de iniciador en orden, se mezclan y se disuelven. Se carga la parte 2 en el recipiente de alimentación de monómero en orden tal como se nombran en la lista, sin mezclar. Se emulsionan previamente los contenidos de la parte 3 y se ajustan hasta 80-85°F. Tan pronto como se produce la emulsión, se hace gotear el 5% de la alimentación de monómero en el reactor (ajustado a 185-187°F) en una única tirada. Se estabiliza la temperatura del reactor hasta 185-187°F y se añade toda la parte 2 en una única tirada. Comenzará a aumentar la temperatura del reactor en aproximadamente 5 minutos. Cuando la temperatura comienza a nivelarse, comienza a añadirse el resto de la parte 3 durante 90 minutos. Debe controlarse la temperatura del reactor hasta 190-194°F. Se añade la parte 4 al reactor en una única tirada durante 60 minutos, tras el inicio de la parte 3. Se muestran los resultados en la tabla 5. Este ejemplo demuestra que las modificaciones de la composición, incluyendo el uso de monómeros reactivos y funcionalizados de n-metilol-metacrilamida en el procedimiento tiene poco o ningún efecto sobre la eficacia del agente de transferencia de cadena. Tras completarse la adición de la parte 3, se mantiene la temperatura durante 60 minutos y entonces se enfría hasta 104°F. Se añade la parte 5 al recipiente de alimentación durante 5 minutos.

65

Tabla 5								
MMA / STY / 2EHMA / HEA / MAA / N-METILOL-METACRILAMIDA/ MMA OLIGOMÉRICO (EN PESO)								
24 : 1 : 50 : 5 : 5 : 5 :								
10								
ATC OLIGOMÉRICO						Tamaño de partícula		
EJEMPLO	(M _n = 270 ; D = 1,15)	X	Tipo de iniciador	M _n	M _w	Dispersividad	Diámetro medio	Derivación estándar
14	pMMA	10	Persulfato de amonio	5391	14807	2,75	115 nm	41 nm

Ejemplo 16

(Referencia)

Este ejemplo ilustra la preparación de un agente de transferencia de cadena de macromonomero pMMA tal como se emplea en la presente invención. Se equipó un reactor con un agitador, un termopar y un condensador. Se mantuvo el reactor a presión positiva de nitrógeno y se emplearon los componentes siguientes.

Partes en peso

Parte 1

Acetato de etilo	248,66
Metacrilato de metilo	499,07

Parte 2

Acetato de etilo	87,25
Catalizador *	0,3540

Parte 3

Metacrilato de metilo	1996,71
-----------------------	---------

Parte 4

VAZO 52	19,62
Acetato de etilo	848,33

* diacuobis(borodifluorodifenil-glioximato) cobaltato (II)

Se cargó la parte 1 al reactor y se calentó hasta 80°C. Cuando se estabilizó la temperatura en 80°C, se cargó la parte 2 al reactor como una alimentación de única tirada. Se añadieron la parte 3 (la alimentación de monómero) y la parte 4 (la alimentación de iniciador) simultáneamente, excepto que la parte 3 se añadió durante 240 minutos y la parte 4 se añadió durante 300 minutos. Cuando se completa la alimentación de iniciador, se mantiene la mezcla de reacción durante 30 minutos. Entonces se separan por destilación el disolvente y el monómero sin reaccionar.

ES 2 284 159 T3

Ejemplo 17

(Referencia)

5 Este ejemplo ilustra la preparación de un agente de transferencia de cadena de macromonómero EMA/BMA tal como se emplea en la presente invención, en el que EMA es metacrilato de etilo y BMA es metacrilato de butilo. Se equipó un reactor con un agitador, un termopar y un condensador. Se mantuvo el reactor a presión positiva de nitrógeno y se emplearon los componentes siguientes.

10		<u>Partes en peso</u>
	<u>Parte 1</u>	
	Acetato de etilo	248,66
15	Metacrilato de etilo	250,00
	Metacrilato de butilo	250,00
	<u>Parte 2</u>	
20	Acetato de etilo	87,25
	Catalizador *	0,3540
	<u>Parte 3</u>	
25	Metacrilato de etilo	998,36
	Metacrilato de butilo	998,36
30	<u>Parte 4</u>	
	VAZO 52	19,62
35	Acetato de etilo	648,33
	* diacuobis(borodifluorodifenil-glioximato) cobaltato (II)	

40 Se cargó la parte 1 al reactor y se calentó hasta 80°C. Cuando se estabilizó la temperatura en 80°C, se cargó la parte 2 al reactor como una alimentación de única tirada. Se añadieron la parte 3 (la alimentación de monómero) y la parte 4 (la alimentación de iniciador) simultáneamente, excepto que la parte 3 se añadió durante 240 minutos y la parte 4 se añadió durante 300 minutos. Cuando se completa la alimentación de iniciador, se mantiene la mezcla de reacción durante 30 minutos. Entonces se separan por destilación el disolvente y el monómero sin reaccionar.

45

Ejemplos 18-19

(Referencia)

50 Estos ejemplos ilustran la polimerización acrílica de una mezcla de reacción de STY/nBA/HPA/oligómero pMMA, en la razón respectiva de 15:30-X:17:38:X, en la que STY es el monómero de estireno, nBA es acrilato de n-butilo, HPA es acrilato de hidroxipropilo, y pMMA es un agente de transferencia de cadena de macromonómero ω -insaturado de poli(metacrilato de metilo). Se utilizaron los componentes siguientes:

55

60

65

ES 2 284 159 T3

		<u>Partes en peso</u>
	<u>Parte 1</u>	
5	Acetato de hexilo	195,70
	<u>Parte 2</u>	
10	Metacrilato de n-butilo	174,3-X
	Estireno	87,15
	Acrilato de n-butilo	97,34
	Acrilato de hidroxipropilo	222,21
	Macromonómero p(MMA)	X
15	Acetato de hexilo	1,31
	<u>Parte 3</u>	
20	VAZO 67	18,35
	Acetato de hexilo	30,02

25 Se carga la parte 1 a un reactor equipado con un agitador, un termopar, presión positiva de nitrógeno y un condensador. Se calienta la mezcla de reacción hasta 110°C. Se carga la parte 2 al recipiente de monómero y se añade al reactor durante 360 minutos. Se carga la parte 3 a un recipiente de alimentación de iniciador, mezclada previamente, y se añade al reactor durante 375 minutos simultáneamente con la alimentación de monómero. Después de completarse la alimentación del iniciador, se mantiene la mezcla de reacción durante 60 minutos. Se muestran los resultados en la

30 tabla 6 de a continuación.

TABLA 6

		Oligómero pMMA	Peso molecular		
		Añadido para nBMA			
	<u>Ejemplo</u>	<u>(% / gramos)</u>	<u>M_w</u>	<u>M_n</u>	<u>D</u>
45	18*	Control	19620	8385	2,34
	19*	10% / 58,10 g	15095	6769	2,23

* (referencia)

50

Ejemplo 20-23

55 Estos ejemplos ilustran la preparación de un copolímero producido a partir de una mezcla de STY/HEMA/IBMA/MMA/oligómero pMMA, en la razón respectiva de 15:20:45:20-X:X, en el que STY es estireno, HEMA es metacrilato de hidroxietilo, IBMA es metacrilato de isobutilo, y MMA es monómero de metacrilato de metilo. El pMMA oligomérico es poli(metacrilato de metilo) que es un agente de transferencia de cadena de macromonómero ω -insaturado.

60

65

ES 2 284 159 T3

	<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
<u>Parte 1</u>		
5	BUAC Oligómero MMA	885,71 X
<u>Parte 2</u>		
10	Estireno	306,05
	HEMA	408,07
	IBMA	918,15
15	MMA	408,07-X
	BUAC	61,21
<u>Parte 3</u>		
20	POIB	59,17
	BUAC	230,56
<u>Parte 4</u>		
25	POIB	18,98
	MEK	204,03

30 En la lista anterior, BUAC es acetato de butilo, HEMA es metacrilato de hidroxietilo, IBMA es monómero de metacrilato de isobutilo, MEK es disolvente de metiletil cetona y POIB es peroxiisobutirato de t-butilo (al 80% en alcoholes minerales). Se añade la parte 1 a un reactor equipado con un condensador, agitador, purga de nitrógeno, sistema de alimentación, camisa exterior térmica, y se calienta a reflujo. Se mezcla previamente la parte 2 y se alimenta al reactor durante 3 horas simultáneamente con la parte 3. Se mezcla previamente la parte 3 y se alimenta al reactor durante 3 horas simultáneamente con la parte 2. Tras haberse añadido las partes 2 y 3, se mezclan previamente los contenidos de la parte 4 y se alimentan al reactor durante 1 hora. Se mantiene la mezcla durante 1 hora en reflujo. Se muestra un resumen de los resultados en la tabla 7.

TABLA 7

	<u>Resina</u>	<u>% de Monómero MMA</u>	<u>% de conversión</u>	<u>M_n</u>	<u>M_w</u>	<u>D</u>	<u>Viscosidad de Gardner-Holtz</u>
45	Control 20 (referencia)	0	100	6912	16,231	2,35	Z-2
55	Ejemplo 21	2,5% / 51,0 g	99	5749	11,867	2,06	Y
60	Ejemplo 22	3,5% / 71,4 g	99	5045	10,488	2,08	X
65	Ejemplo 23	5,0% / 102,0 g	99	4811	9,173	1,91	W + 1/2

ES 2 284 159 T3

Ejemplos 24-25

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero hidroxil funcional que emplea un macromonómero de metacrilato de etilo como agente de transferencia de cadena. Para el control, se utilizaron los componentes siguientes:

		<u>Partes en peso</u>
5	<u>Parte 1</u>	
10	MAK	439,45
	<u>Parte 2</u>	
15	STY	441,19
	EMA	441,19
	LMA	353,02
	HEA	529,30
20	<u>Parte 3</u>	
	MAK	108,60
25	TBPA	35,29
	<u>Parte 4</u>	
30	MAK	202,22

En la lista anterior, LMA es metacrilato de laurilo, MAK es metilamil cetona, y TBPA es peroxiacetato de t-butilo (al 75% en alcoholes minerales). Se carga la parte 1 a un matraz de 5 litros y se calienta a reflujo a 149-154°C. Se mezcla previamente la parte 2 y se añade a una velocidad constante durante 300 minutos con la parte 3. También se mezcla previamente la parte 3 y se añade con la parte 2 a una velocidad constante durante 310 minutos. Tras completar la adición de las partes 2 y 3, se mantiene la mezcla de reacción a reflujo durante 30 minutos a 145-155°C. Finalmente, se añade la parte 4 y se enfría la mezcla hasta 55-60°C.

Como un ejemplo de empleo, según la presente invención, del macromonómero de metacrilato de etilo al 5% como un agente de transferencia en cadena, se utilizaron los componentes siguientes:

		<u>Partes en peso</u>
	<u>Parte 1</u>	
45	MAK	465,41
	Macromonómero EMA	46,72
	<u>Parte 2</u>	
50	STY	467,26
	EMA	373,51
	LMA	373,88
55	HEA	560,57
	Macromonómero EMA	46,72
	<u>Parte 3</u>	
60	MAK	115,02
	TBPA	35,44
	<u>Parte 4</u>	
65	MAK	214,15

ES 2 284 159 T3

Se carga la parte 1 a un matraz de 5 litros y se calienta a reflujo a 149-154°C. Se mezcla previamente la parte 2 y se añade a una velocidad constante durante 300 minutos con la parte 3. Se mezcla previamente la parte 3 y se añade con la parte 2 a una velocidad constante durante 310 minutos. Tras completarse la adición de las partes 2 y 3, se mantiene la mezcla de reacción a reflujo durante 30 minutos a 145-155°C. Se añade la parte 4 y se enfría la mezcla hasta 55-60°C. Se muestran los resultados en la tabla 8 de a continuación:

TABLA 8

<u>Ejemplo</u>	<u>Macro pEMA</u>	<u>Peso molecular</u>		<u>Viscosidad</u>
	<u>% en peso de monómero</u>	<u>M_w</u>	<u>M_n</u>	<u>Gardner-Holtz</u>
24	Control	17157	5536	Z3
25	5,0%	13504	4134	Z1

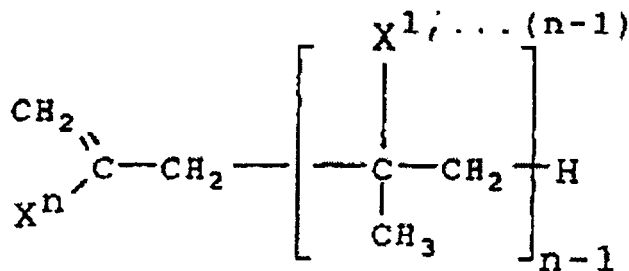
El mejor modo actualmente contemplado para llevar a cabo la invención se representa mediante la descripción y las reivindicaciones en el presente documento, entendiéndose que la selección del mejor modo dependerá de un número de factores, incluyendo los monómeros que se polimerizan, el agente de transferencia de cadena particular y el iniciador empleados, y las cantidades del mismo, y las condiciones de polimerización, tal como la temperatura, presión, conversión y rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Método de polimerización por radicales libres de monómeros insaturados para producir un polímero que tiene funcionalidad reactiva y un peso molecular promedio en número por grupo funcional de 70 a 6.000, comprendiendo dicho método:

polimerizar una mezcla de reacción, que comprende:

(a) para la transferencia de cadena, un macromonómero o una mezcla polidispersa de macromonómeros, que tiene la siguiente estructura:



en la que n es, en promedio, de 2 a 100 y X1 a Xn son independientemente -CONR2, -COOR, OR1, -OCOR, -OCOOR1, -NRCOOR1, halógeno, ciano, o un fenilo o arilo sustituido o no sustituido, en los que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, o un alquilo, alquil éter, fenilo, bencilo y arilo sustituido o no sustituido, en los que sustituido significa con un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en epoxilo, hidroxilo, isocianato, ciano, amino, sililo, carboxilo, halógeno, u acilo; y en los que R1 es el mismo que R pero no H; y en los que cada alquilo se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarburos ramificados, lineales y cíclicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; y en los que halógeno es bromo, yodo, cloro o flúor; excluyendo el uso de un dímero puro cuando X1 a Xn es fenilo o arilo sustituido o no sustituido; y

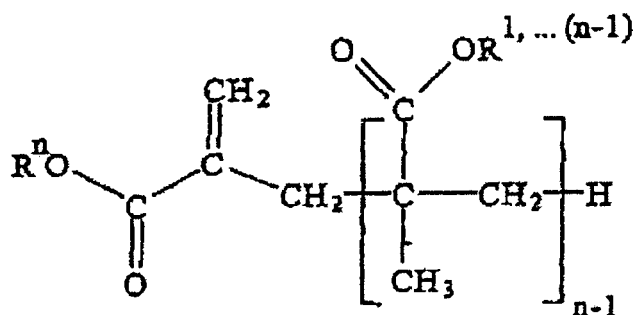
(b) monómeros, iguales o diferentes, al menos una parte de los cuales tienen dicha funcionalidad reactiva, pudiendo reticularse consigo misma u otro polímero dicha funcionalidad reactiva, y se selecciona del grupo que consiste en funcionalidades hidroxilo, epoxilo, anhídrido, carboxilo, sililo, amida, amina, isocianato, y mezclas de los mismos.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la funcionalidad en (b) se selecciona del grupo que consiste en hidroxilo, carboxilo, sililo y mezclas de los mismos.

3. Método según la reivindicación 1, en el que X1 a Xn son independientemente -CONR2, -COOR o un fenilo o arilo sustituido o no sustituido.

4. Método según la reivindicación 1, en el que X1 a Xn son independientemente -COOR o fenilo y R es alquilo o fenilo, cada uno de los que pueden estar sustituido o no sustituido con un epoxilo, hidroxilo, sililo o carboxilo.

5. Método según la reivindicación 1, en el que dicha polimerización se lleva a cabo en presencia de una cantidad eficaz de un macromonómero o una mezcla polidispersa de macromonómeros, que tienen la siguiente fórmula:



en la que n es, en promedio, de 2 a 20 y R1 a Rn se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquil éter, fenilo, bencilo y arilo sustituido o no sustituido, cuyo sustituyente se selecciona del

ES 2 284 159 T3

grupo que consiste en epoxilo, hidroxilo, isocianato, ciano, amino, sililo, carboxilo, anhídrido, halógeno, y acilo; en los que halógeno se selecciona del grupo que consiste en bromo, yodo, cloro y flúor; sililo es $\text{SiR}_2(\text{R}_3)(\text{R}_4)$, en el que R2, R3 y R4 son independientemente alquilo, fenilo, alquil éter o fenil éter; y en el que cada alquilo se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarburos ramificados, lineales y cíclicos que tienen de 1 a 12 carbonos.

6. Método según la reivindicación 1, en el que el macromonómero o dicha mezcla polidispersa de dichos macromonómeros es el producto de un proceso de transferencia de cadena de quelato metálico.

7. Copolímero producido mediante el método según la reivindicación 1.

8. Composición de recubrimiento para un sustrato que comprende el copolímero según la reivindicación 7.

9. Composición reticulable o curable que comprende, en peso de (a) y (b) de a continuación, los componentes individuales siguientes:

(a) del 5 al 60 por ciento de un agente de reticulado; y

(b) del 40 al 95 por ciento de un polímero funcional reticulable producido según el método según la reivindicación 1.

10. Método de polimerización por radicales libres según la reivindicación 1, en el que el macromonómero comprende además una funcionalidad reactiva.

11. Método según la reivindicación 10, en el que el macromonómero es un oligómero funcional de epoxilo o hidroxilo.

12. Método según la reivindicación 10, en el que el polímero producido es una macromolécula o polímero pseudo-telequérico.