



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 554**

51 Int. Cl.:
C08F 2/24 (2006.01)
C09D 157/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02731659 .5**
86 Fecha de presentación : **02.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1419181**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de diversos tipos de látex.**

30 Prioridad: **04.05.2001 US 288846 P**

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: **RHODIA Inc.**
CN 7500, Prospect Plains Road
Cranbury, New Jersey 08512, US

72 Inventor/es: **Adam, Hervé y**
Liu, Wan-Li

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 283 554 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

Procedimiento para la preparación de diversos tipos de látex.

5 Un objeto de la presente invención es un método para la preparación de diversos tipos de látex utilizando copolímeros de bloque como surfactantes y compuestos de látex preparados según dicho método.

10 Asimismo la invención se refiere a la preparación de diversos tipos de látex que presentan alta resistencia al agua y que, en especial, se pueden utilizar como aditivos para hormigón o cemento en formulaciones para determinadas aplicaciones, en particular, para materiales de construcción, pinturas o papeles.

15 Los látex son productos bien conocidos para especialistas en la materia, como también lo son los polvos redispersables obtenidos de estos látex. Tienen numerosas aplicaciones, particularmente como aditivos en formulaciones de pinturas o en formulaciones de papeles (estucos, papel a granel) o en formulaciones para ser aplicadas en el campo de la construcción (adhesivos, pastas, estucados lisos y similares). Atribuyen importantes propiedades a las fórmulas de las composiciones en las que participan, debido a, por ejemplo, su capacidad de unión, su capacidad peliculígena y su capacidad de proporcionar determinadas propiedades reológicas.

20 En general, en todas las aplicaciones del látex, el objetivo es reconciliar buena estabilidad coloidal de las fórmulas acuosas antes del secado y buena resistencia al agua después del secado.

25 Desde hace muchos años se conocen muy bien los métodos de preparación de diversos tipos de látex. También se sabe que se añade un surfactante de bajo peso molecular en la fase acuosa, a fin de mantener en suspensión tanto a monómeros como a polímeros en pequeñas esferas en suspensión en el agua, dentro de las cuales tiene lugar la reacción de polimerización radical. No obstante, dicha adición de surfactante tiene el inconveniente de dejar que queden residuos de surfactante en las partículas de látex, lo que puede ser perjudicial para las propiedades de los compuestos que contienen estos látex.

30 Uno de los objetivos de la presente invención es el de proporcionar un método para la preparación de diversos látex que posibilite la solución de los problemas anteriormente mencionados.

Estos y otros objetivos son realizados en la presente invención, cuyo objeto es, por lo tanto, un método para la preparación de diversos tipos de látex por polimerización radical en emulsión acuosa en presencia de:

- 35
- al menos un monómero etilénicamente insaturado,
 - al menos un iniciador de polimerización radical, y
 - al menos un copolímero de bloque tensioactivo que comprende al menos un bloque hidrófilo y al menos un
- 40
- bloque hidrófobo, preparado por un método de preparación "viva" que utiliza un agente de transferencia, en el que dicho copolímero presenta:
- una masa molecular media comprendida entre 2.000 y 20.000, preferiblemente entre 4.000 y 16.000,
- 45
- una temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo inferior a 30°C, preferiblemente inferior a 25°C y superior a -100°C,
 - una tensión superficial inferior a 60 milinewtons por metro (mN/m), preferiblemente inferior a 50 mN/m, medida en concentraciones en agua desmineralizada inferiores o iguales a 10^{-4} mol/l a 20°C y
- 50
- bajo una atmósfera, y
 - en la que el agente de transferencia se ha vuelto inerte con respecto a dicha polimerización radical.

55 La invención también se refiere a formulaciones para ser aplicadas en el campo de los materiales de construcción, en el de las pinturas, en el de los papeles y en el de los adhesivos y adhesivos sensibles a la presión, y que comprenden los diversos tipos de látex preparados por dicho método o los polvos redispersables que pueden obtenerse por secado de los látex.

60 Asimismo se refiere al uso de diversos tipos de látex y polvos redispersables en formulaciones que tienen por objeto ser utilizadas, particularmente, en el campo de la construcción o en el campo de las pinturas.

No obstante, quedarán más patentes otras ventajas y características de la presente invención al leer la descripción y ejemplos que vienen a continuación.

65 Según la invención, los copolímeros de bloque tensioactivos que comprenden al menos un bloque hidrófilo y al menos un bloque hidrófobo son preparados por un método de polimerización radical "vivo" o "controlado" que implica el uso de un agente de transferencia para controlar dicha polimerización radical. El bloque hidrófilo se deriva preferiblemente de monómeros hidrófilos y el bloque hidrófobo se deriva preferiblemente de monómeros hidrófobos.

ES 2 283 554 T3

En general, los copolímeros de bloque precedentes pueden ser obtenidos por cualquier método de polimerización “viva” o “controlada”, como por ejemplo:

- polimerización radical controlada por xantatos según los principios de la Solicitud de Patente WO 98/58974,
- polimerización radical controlada por ditioésteres según los principios de la Solicitud de patente WO 98/01478,
- polimerización mediante el uso de precursores de nitróxido según los principios de Solicitud de patente WO 99/03894,
- polimerización radical controlada por ditiocarbamatos según los principios de Solicitud de patente WO 99/31144,
- polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP) según los principios de Solicitud de patente WO 96/30421,
- polimerización radical controlada por iniciadores según los principios de Otu *et al.*, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- polimerización radical controlada por transferencia degenerativa del yodo según los principios de Tatemoto *et al.*, Jap. 50, 127, 991 (1995), Daikin Kogyo Co Ltd Japan (Daikin Kogyo, S.A.) y Matyjaszewski *et al.*, Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- polimerización por transferencia de grupo según los principios de Webster O.W., “Group Transfer Polimerization”, páginas 580-588 de la “Enciclopedia de Ciencias e Ingeniería de los Polímeros”, Vol. 7 editado por H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger y G. Menges, Wiley Interscience, Nueva York, 1987,
- polimerización radical controlada por derivados del tetrafenil-etano (D. Braun *et al.*, Macromol. Symp., 111, 63 (1996))
- polimerización radical controlada por complejos de organo-cobalto (Wayland *et al.*, J. Am. Chem Soc., 116, 7973 (1994)).

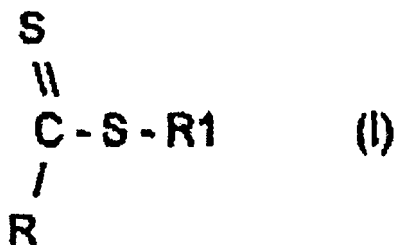
Los agentes de transferencia preferidos para implementar el procedimiento de polimerización controlada son seleccionados entre ditioésteres, tioéteres-tionas, ditiocarbamatos y xantatos.

La polimerización preferida es la polimerización radical viva que hace uso de los xantatos.

Además la invención se refiere a un método para la preparación de dichos polímeros de bloque. Este método consiste en:

1 - Poner en contacto:

- al menos un monómero etilénicamente insaturado,
- al menos una fuente de radicales libres, y
- al menos un agente de transferencia de fórmula (I)



En la que:

- R representa a un grupo R₂O-, R₂R'₂N- o R₃- con:
 - R₂ y R'₂, que son idénticos o diferentes, y representan a (i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino, o (ii) un anillo carbonado opcionalmente aromático, saturado o insaturado, o (iii) un he-

ES 2 283 554 T3

terociclo saturado o insaturado, siendo posible que dichos grupos o anillos (i), (ii) y (iii) puedan ser sustituidos,

- R3 representa a H, Cl, un grupo alquilo, arilo, alqueno, o alquino, un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, un grupo tioalquilo, alcoxi-carbonilo, ariloxi-carbonilo, carboxilo, acil-oxilo, carbamoilo, ciano, dialquil- o diaril-fosfonato o dialquil- o diaril-fosfinato, o una cadena de polímero,

- R1 representa a (i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno, o alquino opcionalmente sustituido o (ii) un anillo carbonado saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático o (iii) un heterociclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado o una cadena de polímero, y

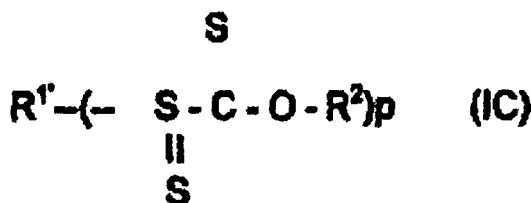
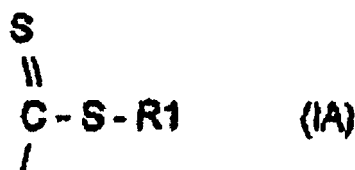
2 - Repetir, al menos una vez, la operación anterior de puesta en contacto, utilizando:

- diferentes monómeros de la realización anterior, y
- en lugar del compuesto precursor de fórmula (I), el polímero resultante de la realización anterior, y

3 - Hacer que el agente de transferencia se vuelva inerte al final de la polimerización.

Los grupos R1, R2, R'2 y R3 pueden ser sustituidos por grupos sustituidos fenilos o alquilos, grupos aromáticos sustituidos o los siguientes grupos: oxo, alcoxi-carbonilo o ariloxi-carbonilo (-COOR), carboxilo (-COOH), acil-oxilo (-O₂CR), carbamoilo (-CONR₂), ciano (-CN), alquil-carbonilo, alquil-aril-carbonilo, aril-carbonilo, aril-alquil-carbonilo, isocianato, ftalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hidroxilo (-OH), amino (-NR₂), halógeno, alilo, epoxi, alcoxilo (-OR), S-alquilo, S-arilo o sililo, grupos que presentan naturaleza hidrófila o iónica, tales como sales alcalinas de ácidos carboxílicos o sales alcalinas de ácido sulfónico, cadenas poli-(óxido de alquileo) (PEO, PPO) o sustituyentes catiónicos (sales de amonio cuaternario), R representa a un grupo alquilo o arilo.

El agente de transferencia de fórmula (I) es preferiblemente un ditiocarbonato seleccionado de los compuestos de las siguiente fórmulas (IA), (IB) y (IC):



En la que:

- R2 Y R2' representan a (i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino o (ii) un anillo carbonado opcionalmente aromático, saturado o insaturado o (iii) un heterociclo saturado o insaturado, siendo posible que dichos grupos y anillos (i), (ii) y (iii) puedan ser sustituidos,

- R1 y R2 representan a (i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino opcionalmente sustituido o (ii) un anillo carbonado saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático o (iii) un heterociclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado o una cadena de polímero,

- p está comprendido entre 2 y 10.

ES 2 283 554 T3

Durante la Fase 1, se sintetiza un primer bloque del polímero con una naturaleza hidrófila o hidrófoba, según la naturaleza y cantidad de monómeros utilizados. Durante la Fase 2, se sintetiza el otro bloque del polímero.

Los monómeros etilénicamente insaturados son seleccionados de los monómeros hidrófilos e hidrófobos en las proporciones apropiadas para la obtención de un copolímero de bloque tensioactivo, los bloques de estos presentan las características de la invención. Según este método, si todas las sucesivas polimerizaciones se llevan a cabo en el mismo reactor, por regla general, se prefiere que todos los monómeros utilizados durante una fase se hayan consumido antes de que comience la polimerización de la siguiente fase, por lo tanto antes de que sean introducidos nuevos monómeros. Sin embargo, puede ocurrir que los monómeros hidrófobos e hidrófilos de la fase anterior sigan presentes en el reactor durante la polimerización del siguiente bloque. En este caso, dichos monómeros, por lo general, no representan más del 5% del peso molecular en gramos de todos los monómeros, y participan en la siguiente polimerización contribuyendo en la introducción de las unidades hidrófilas e hidrófobas en el siguiente bloque.

Los copolímeros de bloque tensioactivos preparados según este método de polimerización pueden ser simplemente dibloques, con un bloque hidrófobo y un bloque hidrófilo o incluso tribloques, con un bloque hidrófilo formado por dos bloques hidrófobos o un bloque hidrófilo formado por dos bloques hidrófilos.

Más específicamente, el copolímero de bloque tensioactivo puede obtenerse empleando, como monómero hidrófilo, al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de los:

- ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicos insaturados, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico,
- ésteres monoalquílicos de los ácidos dicarboxílicos mencionados con alcoholes que tengan preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados N-sustituídos, como por ejemplo: el acrilato o metacrilato 2-hidroxi-fenilo,
- amidas de ácidos carboxílicos insaturados, tales como la acril-amida o metacril-amida,
- monómeros etilénicos que comprenden un grupo ácido sulfónico y sus sales de metales alcalinos o sales amónicas, por ejemplo: ácido vinyl-sulfónico, ácido vinyl-benceno-sulfónico, ácido α -acril-amido-metil-propano-sulfónico o 2-sulfo-etil-metacrilato.

No obstante, los monómeros hidrófilos preferidos son: ácido acrílico (AA), acril-amida (AM), ácido 2-acril-amido-2-metil-propano-sulfónico (AMPS) y estireno-sulfonato (SS).

Como ejemplos de monómeros hidrófobos que pueden utilizarse para constituir el bloque hidrófilo, se han de mencionar, en particular: los ésteres (met)acrílicos, los ésteres vinílicos y los nitrilos vinílicos.

El término “ésteres (met)acrílicos” designa a los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes hidrogenados o fluorados C_1 - C_4 , preferiblemente alcoholes C_1 - C_8 . Entre compuestos de este tipo se han de mencionar: el metil-acrilato, etil-acrilato, acrilato de propilo, n-butyl-acrilato, isobutyl-acrilato, 2-etil-hexil-acrilato, t-butyl-acrilato, metil-metacrilato, etil-metacrilato, n-butyl-metacrilato o isobutyl-metacrilato. Monómeros preferidos son los ésteres de ácido acrílico con alcoholes lineales o ramificados C_1 - C_4 , tales como el metil-, etil-, propil- y butil-acrilato.

Entre los nitrilos vinílicos se incluyen más específicamente los que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, en particular, por ejemplo: el acril-nitrilo y el metacril-nitrilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados, que se pueden utilizar solos o en mezclas, o que pueden ser copolimerizados con los monómeros de arriba, son por ejemplo:

- los ésteres vinílicos de ácido carboxílico, tales como el acetato de vinilo, vinyl-versatato o vinyl-propionato,
- haluros de vinilo,
- amidas de vinyl-amina, en particular, la vinyl-formamida o la vinyl-acetamida,
- monómeros etilénicos insaturados que comprenden un grupo amino secundario, terciario o cuaternario o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, tales como, por ejemplo: vinyl-piridinas, vinyl-imidazol, amino-alquil-(met)acrilatos y amino-alquil-(meta)acril-amidas, tales como: acrilato o metacrilato de dimetil-amino-etilo, acrilato o metacrilato de di-t-butyl-amino-etilo o dimetil-amino-metil-acril-amida o metacril-amida.

En la composición de los copolímeros es posible incluir, obviamente, una cierta cantidad de monómeros hidrófobos en el bloque hidrófilo y una cierta cantidad de monómeros hidrófilos en el bloque hidrófobo, siempre y cuando se cumplan las propiedades tensioactivas y los límites de masa molecular media, de temperatura de transición vítrea del grupo hidrófobo y de tensión superficial.

La polimerización del copolímero se puede llevar a cabo en un medio disolvente acuoso y/ o orgánico, tal como el tetrahydro-furano, en un alcohol alifático lineal, cíclico o ramificado, como el metanol, etanol o el ciclohexanol, o

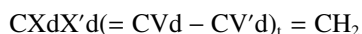
ES 2 283 554 T3

en un diol, tal como el etilén-glicol. Más específicamente se recomienda un disolvente alcohólico en caso de que los monómeros hidrófilos sean: ácido acrílico (AA), acril-amida (AM), ácido 2-acril-amido-2-metil-propano-sulfónico (AMPS) y estireno-sulfonato (SS), y los monómeros hidrófobos sean: n-butil-acrilato, isobutil-acrilato, 2-etil-hexil-acrilato o t-butil-acrilato.

5 Al final de la fase de polimerización controlada, el agente de transferencia localizado en uno de los extremos de la cadena del polímero de bloque tensioactivo, es tornado inerte, por cualquier medio apropiado, con respecto a la polimerización radical posterior relacionada con la preparación del látex apropiado. Es posible que la naturaleza del medio de reacción de polimerización (por ejemplo: condiciones de pH, naturaleza de los constituyentes del medio de reacción, monómeros a ser polimerizados) sea suficiente *per se* para inactivar el agente de transferencia. Se recomienda enmascarar los grupos funcionales químicos activos de dicho agente por medio de un agente encubridor químico adecuado o destruir el agente de transferencia por reacción de hidrólisis u oxidación, por catálisis metálica o mediante el uso de radicales primarios. En el caso del xantato como agente de transferencia, se recomienda tornarlo inerte, si es necesario, tratando el copolímero formado, por ejemplo, mediante tratamiento térmico, en un margen de temperaturas comprendidas entre 80 y 180°C, en presencia de una alcohol-amina, tal como trietanol-amina.

A continuación se describen los monómeros etilénicamente insaturados que pueden emplearse para preparar el látex.

20 Entre otros monómeros adecuados, se pueden citar, de manera muy particular, los que corresponden a la siguiente fórmula:



25 En la que:

- Xd y X'd, que son idénticos o diferentes, representan a: H, un grupo alquilo o un halógeno,
- Vd y V'd, que son idénticos o diferentes, representan H, un halógeno o un grupo R, OR, OCOR, NHCOH, OH, NH₂, NHR, N(R)₂, (R)₂N⁺O⁻, NHCOR, CO₂H, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR o CONR₂, en el que los R, que son idénticos o diferentes, son seleccionados de los grupos alquilo, arilo, aril-alquilo, alquil-arilo, alqueno u organo-sililo, opcionalmente perfluorados y opcionalmente sustituidos por uno o más grupos carboxilo, epoxi, hidroxilo, alcoxilo, amino, halógeno o sulfónico,
- t tiene un valor comprendido entre 0 y 1.

Según una realización específica de la invención, los monómeros empleados son preferiblemente monómeros hidrófobos. Como ejemplos de monómeros hidrófilos, en particular, se pueden mencionar el estireno y sus derivados, butadieno, cloropreno, ésteres (met)acrílicos, ésteres vinílicos y nitrilos vinílicos.

40 El término “ésteres (met)acrílicos” designa a los ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcoholes hidrogenados o fluorados C₁-C₁₂, preferiblemente alcoholes C₁-C₈.

Entre los nitrilos vinílicos se incluyen más específicamente los que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, en particular, por ejemplo: el acril-nitrilo y el metacrilo-nitrilo.

Se ha de tener en cuenta que el estireno puede ser reemplazado, en todo o en parte por sus derivados, tales como el α -metil-estireno o el vinil-tolueno.

50 Otros monómeros etilénicamente insaturados, que se pueden utilizar solos o en mezclas, o que pueden ser copolimerizados con los monómeros antes citados, son, por ejemplo:

- los ésteres vinílicos de ácido carboxílico,
- haluros de vinilo,
- amidas de vinil-amina,
- monómeros etilénicos insaturados que comprenden un grupo amino secundario, terciario o cuaternario o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno. Asimismo, es posible utilizar monómeros zwitteriónicos, tales como, por ejemplo: el sulfo-propil-(dimetil)-amino-propil-acrilato.

Se ha de tener en cuenta que es posible emplear monómeros hidrófilos, tales como, por ejemplo:

- ácidos mono- y dicarboxílicos
- ésteres mono-alquílicos de los ácidos dicarboxílicos mencionados con alcanoles que tengan preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados N-sustituidos,

ES 2 283 554 T3

- amidas de ácidos carboxílicos insaturados,
 - monómeros etilénicos que comprenden un grupo de ácido sulfónico y sus sales de metales alcalinos o sales amónicas
- 5
- amidas de ácidos carboxílicos insaturados, tales como la acril-amida, metacril-amida, N-metilol-acril-amida o N-metilol-metacril-amida o N-acril-amidas.

Se ha de tener en cuenta que todos los monómeros que se han mencionado en el contexto de la definición de copolímero de bloque tensioactivo pueden ser utilizados para preparar el látex. Por lo tanto, se ha de hacer referencia a dicha parte de la descripción.

Como monómero etilénicamente insaturado, se utiliza preferiblemente al menos un monómero seleccionado del estireno o sus derivados, butadieno, cloropreno, ésteres (met)acrílicos, ésteres vinílicos y nitrilos vinílicos.

Según la invención, la reacción de polimerización tiene lugar en presencia de un iniciador de polimerización radical. Este último puede ser seleccionado de los iniciadores tradicionalmente utilizados en la misma. Puede ser, por ejemplo, uno de los siguientes iniciadores:

- peróxidos de hidrógeno, tales como: t-butil-hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxioctanoato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, persulfato potásico o persulfato amónico,
- compuestos -azo, tales como: 2,2'-azo-bis-(isobutiro-nitrilo), 2,2'-azo-bis-(2-butano-nitrilo), ácido 4,4'-azo-bis-(4-pentanoico), 1,1'-azo-bis-(ciclohexano-carbonitrilo), 2-(t-butil-azo)-2-ciano-propano, 2,2'-azo-bis-[2-metil-N-(1,1)-bis-(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]-propión-amida, 2,2'-azo-bis-(2-metil-N-hidroxi-etil)-propión-amida, dicloruro de 2,2'-azo-bis-(N,N'-dimetilén-isobutiro-amidina), dicloruro de 2,2'-azo-bis-(2-amidino-propano), 2,2'-azo-bis-(N,N'-dimetilén-isobutiro-amida), 2,2'-azo-bis-(2-metil-N-[1,1-bis-(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]-propión-amida), 2,2'-azo-bis-(2-metil-N-[1,1-bis-(hidroxi-metil)-etil]-propión-amida), 2,2'-azo-bis-[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)-propión-amida] o dihidrato de 2,2'-azo-bis-(isobutiro-amida),
- sistemas redox que comprenden combinaciones tales como:
 - mezclas de peróxido de hidrógeno, peróxido de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares y de cualquiera de sus sales de hierro, sales de titanio, formaldehído-sulfoxilato de cinc o formaldehído-sulfoxilato sódico, y azúcares reductores,
 - persulfatos de metal alcalino o de amonio, perboratos o percloratos, en combinación con un bisulfito de metal alcalino, tales como el metabisulfito sódico y azúcares reductores,
 - persulfatos de metal alcalino, en combinación con un ácido aril-fosfínico, tales como el ácido benceno-fosfínico y otras sustancias similares y azúcares reductores.

La reacción de polimerización tiene lugar de manera convencional y al medio de polimerización se puede añadir un surfactante no-iónico o aniónico seleccionado de los mono-, di- o tri-alquil-fenoles alcoxilados, mono-, di- o tri-estiril-fenoles alcoxilados, alcoholes grasos alcoxilados y sales de metal alcalino y de amonio de alquil-sulfatos C₈-C₁₂, semiésteres alcoxilados y sulfatados de alcoholes grasos, ésteres de sulfonato de alquilo C₁₂-C₁₈, y similares.

La temperatura de polimerización, a modo de ejemplo, está comprendida entre 50 y 120°C, más específicamente entre 70 y 90°C.

Por lo tanto, según la invención, una realización del método de polimerización comprende las siguientes fases:

- a) se prepara una preemulsión acuosa estable que comprende los monómeros etilénicamente insaturados del principio y el copolímero de bloque tensioactivo, utilizando, por ejemplo, de 2 a 3 partes de monómeros/1 parte del peso del agua,
- b) se introduce una mezcla de reacción que comprende un surfactante convencional como el definido anteriormente, un iniciador y agua en un reactor de polimerización y se añade a dicha mezcla, del 1 al 10%, preferiblemente del 3 a 7% del peso de la preemulsión preparada en la fase a)
- c) se calienta la mezcla de reacción obtenida al final de la fase b) a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C, preferiblemente entre 60 y 80°C, con el fin de producir una burbuja formada por partículas de látex en dispersión en el agua,

ES 2 283 554 T3

- d) se añade la preemulsión obtenida en la fase a) con una cantidad adicional de iniciador por medio de dos entradas distintas del reactor y se obtiene el látex, y
- e) opcionalmente, se calienta el látex obtenido en la fase d) a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C, preferiblemente entre 60 y 80°C.

En general se recomienda utilizar una cantidad efectiva de copolímero de bloque a fin de obtener el efecto tensioactivo deseado dentro del medio de polimerización, lo que generalmente corresponde a la utilización de entre el 0,5 y el 5, preferiblemente entre el 1 y el 4% del peso del copolímero de bloque tensioactivo con respecto al peso total del agua empleada durante la polimerización del látex. También se recomienda utilizar entre el 1 y el 8, preferiblemente entre el 2 y el 5% del peso del copolímero con respecto al peso total de monómeros empleados durante la polimerización del látex.

Otro objeto de la presente invención son los polvos redispersables que pueden ser obtenidos por secado del látex preparado mediante el método de la invención. El secado del látex se puede efectuar de manera *per se* conocida. Por consiguiente, el secado se puede realizar a baja temperatura o, preferiblemente, por pulverización. Se puede llevar a cabo en cualquier aparato conocido, por ejemplo: una torre de pulverización que combina una pulverización a través de una tobera o turbina con una corriente de gas caliente. La temperatura de entrada del gas caliente (por lo general aire) en la parte superior de columna está preferiblemente comprendida entre 100 y 115°C y la temperatura de salida está preferiblemente comprendida entre 55 y 65°C. Según una realización ventajosa de la presente invención, el secado se realiza en presencia de aditivo de secado. Se pueden utilizar agentes de dispersión convencionales. Mención especial merecen, por ejemplo: los polifenoles, sales de ácido glutámico, alcohol polivinílico, derivados de polivinilpirrolidona o de celulosa. Se debe tener en cuenta que también se puede utilizar un surfactante no iónico o aniónico. En una realización particularmente ventajosa, el contenido de aditivo de secado es inferior o igual al 5% del peso del polímero.

Los látex preparados según el método de la presente invención muestran:

- buena resistencia a los iones Ca^{++} en concentraciones en agua superiores al 0,25%,
- un ángulo de contacto y una tensión superficial que pueden ser ajustadas,
- buena estabilidad al corte
- buena resistencia a la humedad tras la formación de la película,
- alta capacidad de espesamiento, y
- poca o ninguna tendencia al blanqueamiento.

Los látex y polvos redispersables objeto de la presente invención se pueden utilizar, entre otras cosas, en campos tradicionales de aplicación, tales como el campo de los materiales de construcción, pinturas, papeles o adhesivos, incluyendo los adhesivos sensibles a la presión.

Por consiguiente, la presente invención tiene, asimismo, por objeto las formulaciones destinadas a ser aplicadas en el campo de los materiales de construcción, y comprenden el látex o los polvos redispersables preparados según el método de la invención.

También se refiere a formulaciones destinadas a ser aplicadas en el campo de las pinturas, y comprenden el látex o los polvos redispersables.

Por último, se refiere también a formulaciones destinadas a ser aplicadas en el campo de los adhesivos y adhesivos sensibles a la presión, y comprenden el látex o los polvos redispersables.

A continuación se muestran ejemplos concretos pero no restrictivos de la invención.

En los siguientes ejemplos:

- Mn representa el número que expresa la masa molecular media (Mn) de los polímeros; Mn es expresado en equivalentes de poliestireno (g/mol),
- Mw representa la masa molecular media en peso (g/mol)
- Mw/Mn representa el índice de polidispersidad,
- los polímeros, antes de la hidrólisis, son analizados por cromatografía (GPC) (Cromatografía de permeación sobre gel) con THF (tetrahidro-furano) como disolvente de elución.

ES 2 283 554 T3

Ejemplo 1

Preparación de un polímero dibloque con una relación 50/50 en peso de P(BA)-B-P(AA) (poli-(butil acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato

Se introduce en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo y que contiene 160 gr de acetona, la siguiente mezcla:

- 3,04 gr de xantato-A, S-etil-propionil-O-etil-ditiocarbonato (en adelante conocido como xantato)
- 21,24 gr de isopropanol, y
- 0,82 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo (AIBN).

Posteriormente se agita la mezcla y se mantiene a reflujo a 70°C. Se añaden 66 gr de ácido acrílico (AA) y 15 gr de agua gradualmente a lo largo de 3 horas. Luego se añaden 0,41 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de una hora de la adición y más tarde se añaden 0,41 gr más de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de dos horas de la adición. Una vez se ha completado la adición del ácido, se deja que la polimerización continúe durante otra hora. Se extrae una cantidad de 0,20 gr de la mezcla de reacción como muestra del homopolímero PAA.

Posteriormente se baja la temperatura a 65°C por adición de 560 gr de acetona. Se añaden gradualmente 140 gr de butil-acrilato (BA) durante 3 horas mientras se mantiene la temperatura a 65°C. Al comienzo de la adición de BA se añaden 0,40 g de AIBN. Se deja que continúe la reacción durante 3 horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio). El residuo obtenido es dispersado en agua y liofilizado. Los polímeros son analizados por resonancia magnética nuclear de carbono-13 y midiendo su contenido ácido.

La masa molecular media del copolímero es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo es -54°C. La tensión superficial es 55 mN/m a 10⁻⁴ mol/l.

Ejemplo 2

Preparación de un polímero dibloque con una relación 70/30 en peso de P(BA)-B-P(AA) (poli-(butil acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato

Se introduce, bajo atmósfera de nitrógeno, en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo y que contiene 160 gr de acetona, la siguiente mezcla:

- 0,61 gr de xantato-A, S-etil-propionil-O-etil-ditiocarbonato (en adelante conocido como xantato)
- 4,25 gr de isopropanol, y
- 0,16 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo.

Posteriormente se agita la mezcla y se mantiene a reflujo a 70°C. Se añaden 13,2 gr de ácido acrílico (AA) y 130,3 gr de agua gradualmente a lo largo de 3 horas. Luego se añaden 0,08 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de una hora de la adición y más tarde se añaden 0,08 gr más de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de dos horas de la adición. Una vez se ha completado la adición del ácido, se deja que la polimerización continúe durante otra hora. Se extrae una cantidad de 4,1 gr de la mezcla de reacción como muestra del homopolímero PAA.

Posteriormente se baja la temperatura a 65°C por adición de 112 gr de acetona. Se añaden gradualmente durante 3 horas 28 gr de butil-acrilato (BA) mientras se mantiene la temperatura a 65°C. Al comienzo de la adición de BA se añaden 0,08 g de AIBN. Se detiene la purga de nitrógeno y se deja que continúe la reacción durante 12 horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio). El residuo obtenido es dispersado en agua y liofilizado. Los polímeros son analizados por resonancia magnética nuclear de carbono-13 y midiendo su contenido ácido.

La masa molecular media es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo es -54°C. La tensión superficial es 52 mN/m a 10⁻⁴ mol/l.

ES 2 283 554 T3

Ejemplo 3

Preparación de un polímero dibloque con una relación 60/40 en peso de P(BA)-B-P(AA) (poli-(butil acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato

Se introduce en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo y que contiene 160 gr de acetona, la siguiente mezcla:

- 1,53 gr de xantato-A, S-etil-propionil-O-etil-ditiocarbonato (en adelante conocido como xantato)
- 10,72 gr de isopropanol, y
- 0,42 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo (AIBN).

Posteriormente se agita la mezcla y se mantiene a reflujo a 70°C. Se añaden 44,0 gr de ácido acrílico (AA) y 75,4 gr de agua gradualmente a lo largo de 3 horas. Luego se añaden 0,21 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de una hora de la adición y más tarde se añaden 0,21 gr más de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de dos horas de la adición. Una vez se ha completado la adición del ácido, se deja que la polimerización continúe durante otra hora. Se extrae una cantidad de 10,98 gr de la mezcla de reacción como muestra del homopolímero PAA.

Posteriormente se baja la temperatura a 65°C por adición de 280 gr de acetona. Se añaden gradualmente durante 3 horas 60 gr de butil-acrilato (BA) mientras se mantiene la temperatura a 65°C. Al comienzo de la adición de BA se añaden 0,20 g de AIBN. Se detiene la purga de nitrógeno y se deja que continúe la reacción durante 12 horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio). El residuo obtenido es dispersado en agua y liofilizado. Los polímeros son analizados por resonancia magnética nuclear de carbono-13 y midiendo su contenido ácido.

La masa molecular media del copolímero es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo PBA es -54°C y 105°C en el bloque PAA. La tensión superficial es 58,8 mN/m a 10⁻⁴ mol/l.

Ejemplo 4

Preparación de un polímero dibloque con una relación 80/20 en peso de P(BA)-B-P(AA) (poli-(butil acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato

Se introduce en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo y que contiene 160 gr de acetona, la siguiente mezcla:

- 0,61 gr de xantato-A, S-etil-propionil-O-etil-ditiocarbonato (en adelante conocido como xantato)
- 4,21 gr de isopropanol, y
- 0,16 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo (AIBN).

Posteriormente se agita la mezcla y se mantiene a reflujo a 70°C. Se añaden 8,80 gr de ácido acrílico (AA) y 30,35 gr de agua gradualmente a lo largo de 3 horas. Luego se añaden 0,08 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de una hora de la adición y más tarde se añaden 0,08 gr más de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de dos horas de la adición. Una vez se ha completado la adición del ácido, se deja que la polimerización continúe durante otra hora. Se extrae una cantidad de 3,7 gr de la mezcla de reacción como muestra del homopolímero PAA.

Posteriormente se baja la temperatura a 65°C por adición de 112 gr de acetona. Se añaden gradualmente durante 3 horas 32 gr de butil-acrilato (BA) mientras se mantiene la temperatura a 65°C. Al comienzo de la adición de BA se añaden 0,08 gr de AIBN. Se detiene la purga de nitrógeno y se deja que continúe la reacción durante 12 horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio). El residuo obtenido es dispersado en agua y liofilizado. Los polímeros son analizados por resonancia magnética nuclear de carbono-13 y midiendo su contenido ácido.

La masa molecular media es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo PBA es -54°C y 105°C en el bloque PAA.

ES 2 283 554 T3

Ejemplo 5

preparación de un polímero dibloque con una relación 55/45 en peso de P(BA)-B-P(AA) (poli-(butil acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato

5

Se introduce en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo y que contiene 160 gr de acetona, la siguiente mezcla:

10

- 0,61 gr de xantato-A, S-etil-propionil-O-etil-ditiocarbonato (en adelante conocido como xantato)
- 4,31 gr de isopropanol, y
- 0,17 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo (AIBN).

15

Posteriormente se agita la mezcla y se mantiene a reflujo a 70°C. Se añaden 19,80 gr de ácido acrílico (AA) y 30,31 gr de agua gradualmente a lo largo de 3 horas. Luego se añaden 0,08 gr de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de una hora de la adición y más tarde se añaden 0,08 gr más de azo-bis-isobutiro-nitrilo después de dos horas de la adición. Una vez se ha completado la adición del ácido, se deja que la polimerización continúe durante otra hora. Se extrae una cantidad de 4,76 gr de la mezcla de reacción como muestra del homopolímero PAA.

20

Posteriormente se baja la temperatura a 65°C por adición de 112 gr de acetona. Se añaden gradualmente durante 3 horas 22 gr de butil-acrilato (BA) mientras se mantiene la temperatura a 65°C. Al comienzo de la adición de BA se añaden 0,08 gr de AIBN. Se detiene la purga de nitrógeno y se deja que continúe la reacción durante 12 horas más. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio). El residuo obtenido es dispersado en agua y liofilizado. Los polímeros son analizados por resonancia magnética nuclear de carbono-13 y midiendo su contenido ácido.

25

La masa molecular media del copolímero es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo p(BA) es -54°C y 105°C en el bloque p(AA). La tensión superficial es 52,0 mN/m a 10⁻⁴ mol/l.

30

Ejemplo 6

Preparación de un polímero dibloque con una relación en peso de P(BA)/P(AM): 60/40 P(BA)₃₀₀₀-B-P(AM)₂₀₀₀ (poli-(butil-acrilato)-policril-amida) que comprende un final reactivo del tipo xantato

35

1) Etapa 1

Síntesis del monobloque p(BA)₃₀₀₀-X (X= xantato)

40

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

45

Tetrahidro-furano	66,38 gr
Butil-acrilato	24,00 gr
Xantato A	1,664 gr
AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,263 gr

50

en un reactor de polimerización de 250 ml equipado con un agitador magnético. Se lleva a cabo la reacción, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y posteriormente se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 28,09%.

55

2) Etapa 2

Síntesis del dibloque p(BA)₃₀₀₀-b-p(AM)₂₀₀₀-X

60

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

65

Tetrahidro-furano	63,00 gr
Acril-amida	16,00 gr
AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,263 gr

ES 2 283 554 T3

en un recipiente seco, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y luego se transfiere a un reactor de polimerización utilizando una jeringa con dos cánulas. Posteriormente, al final de la transferencia, se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 24,59%. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio).

La masa molecular media del copolímero es 5.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo PBA es -54°C y 165°C en el bloque PAA. La tensión superficial es 58 mN/m.

10 Ejemplo 7

Preparación de un polímero dibloque con una relación en peso de P(BA)/P(AA): 80/20 P(BA)₃₀₀₀-B-P(AA)₂₀₀₀(poli-(butil)-acrilato)-ácido poli-(acrílico) que comprende un final reactivo del tipo xantato en etanol

15 1) Etapa 1

Síntesis del monobloque p(BA)₃₀₀₀-X

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

20	Etanol	79,00 gr
	Butil-acrilato	32,00 gr
25	Xantato A	1,664 gr
	AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,263 gr

en un reactor de polimerización de 250 ml equipado con un agitador magnético. Se lleva a cabo la reacción, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y posteriormente se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 30,04%.

35 2) Etapa 2

Síntesis del dibloque p(BA)₃₀₀₀-b-p(AA)₂₀₀₀-X

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

40	Etanol	19,00 gr
	Ácido acrílico	8,00 gr
45	AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,066 gr

en un recipiente seco, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y luego se transfiere a un reactor de polimerización utilizando una jeringa con dos cánulas. Posteriormente, al final de la transferencia, se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 30%. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio).

La masa molecular media del copolímero es 5.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo pBA es -54°C y 105°C en el bloque pAA.

55 Ejemplo 8

Síntesis del dibloque P(BA)₇₅₀₀-B-P(AA)₇₅₀₀ con una relación en peso de P(BA)/P(AA): (50/50)

60 1) Etapa 1

Síntesis del monobloque p(BA)₇₅₀₀-X

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

65	Tetrahydro-furano	48,00 gr
	Butil-acrilato	20,00 gr

ES 2 283 554 T3

Xantato A 0,555 gr

AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo) 0,088 gr

5 en un reactor de polimerización de 250 ml equipado con un agitador magnético. Se lleva a cabo la reacción, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y posteriormente se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 30,2%.

10 2) Etapa 2

Síntesis del dibloque $p(BA)_{7500}$ - b - $p(AA)_{7500}$ - X

Se carga la siguiente composición de la mezcla de reacción:

15 Tetrahidro-furano 47,00 gr

Ácido acrílico 20,00 gr

20 AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo) 0,088 gr

en un recipiente seco, bajo atmósfera nitrógeno, durante 20 minutos y luego se transfiere a un reactor de polimerización utilizando una jeringa con dos cánulas. Posteriormente, al final de la transferencia, se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. Se extraen pequeñas cantidades de muestras de polímeros de vez en cuando para controlar su conversión. El contenido de material sólido es de un 30%. Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio).

25 La masa molecular media del copolímero es 15.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo p (BA) es -54°C y 105°C en el bloque p(AA). La tensión superficial es 55 mN/m.

30 Ejemplo 9

Síntesis del dibloque $P(BA)_{1000}$ - B - $P(AA)_{4000}$ con una relación en peso de $P(BA)/P(AA)$: (20/80)

35 1) Etapa 1

Síntesis del monobloque $p(BA)_{1000}$ - X

40 Se repite exactamente el mismo procedimiento de la Etapa A) del Ejemplo 8, salvo que se utiliza la siguiente mezcla reacción:

Tetrahidro-furano 23,00 gr

45 Butil-acrilato 8,00 gr

Xantato A 1,664 gr

AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo) 0,263 gr

50 El contenido de material sólido es de un 30,2%.

2) Etapa 2

55 *Síntesis del dibloque $p(BA)_{1000}$ - b - $p(AA)_{4000}$ - X*

Se repite exactamente el mismo procedimiento de la Etapa B) del Ejemplo 8, salvo que se utiliza la siguiente mezcla reacción:

60 Tetrahidro-furano 75,00 gr

Ácido acrílico 32,00 gr

AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo) 0,263 gr

65 Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio).

ES 2 283 554 T3

La masa molecular media del copolímero es 5.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo pBA es -54°C y 105°C en el bloque pAA. La tensión superficial es 45,11 mN/m.

Ejemplo 10

5 *Síntesis del dibloque $P(\text{BA})_{2000}\text{-}B\text{-}P(\text{AA})_{3000}$ con una relación en peso de $P(\text{BA})/P(\text{AM})$: (40/60)*

1) Etapa 1

10 *Síntesis del monobloque $p(\text{BA})_{1000}\text{-}X$*

Se repite exactamente el mismo procedimiento de la Etapa A) del Ejemplo 8, salvo que se utiliza la siguiente mezcla reacción:

15	Tetrahidro-furano	30,00 gr
	Butil-acrilato	16,00 gr
	Xantato A	1,664 gr
20	AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,263 gr

El contenido de material sólido es de un 37,4%.

25 2) Etapa 2

Síntesis del dibloque $p(\text{BA})_{2000}\text{-}b\text{-}p(\text{AA})_{3000}\text{-}X$

30 Se repite exactamente el mismo procedimiento de la Etapa B) del Ejemplo 8, salvo que se utiliza la siguiente mezcla reacción:

	Tetrahidro-furano	100,00 gr
35	Ácril-amida	24,00 gr
	AIBN (azo-bis-isobutiro-nitrilo)	0,263 gr

40 Se deja enfriar la mezcla de reacción y se eliminan prácticamente todos los disolventes utilizando un rotavapor (evaporador giratorio).

La masa molecular media del copolímero es 5.000. La temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo p(BA) es -54°C y 165°C en el bloque p(AM). La tensión superficial es 52 mN/m.

45 Ejemplo 11

Fase de descomposición del tiocarboniltio (ditiocarbonato o xantato) en el extremo de la cadena de los copolímeros

Esta fase de descomposición es general y se aplica a todos los copolímeros de los Ejemplos 1 a 10:

50 Se añaden 0,09 gr de trietanol-amina a un 30% de una solución en tetrahidro-furano de 6 g de un copolímero como el obtenido en uno cualquiera de los Ejemplos 1 a 10 en un recipiente sellado equipado con un agitador magnético. Se agita el recipiente y calienta a 160°C en un baño de aceite durante 16 horas. El polímero que se ha tornado inerte está caracterizado por ^{13}C NMR. La proporción de los grupos C=S a 216 ppm con respecto a los grupos C=O en el polímero a 176 ppm descende como función del tiempo de reacción. Los grupos C=S desaparecen al final de la reacción.

Ejemplo 12

60 *Preparación de un látex que comprende un copolímero de bloque preparado como en el ejemplo 6 anterior*

Método de preparación de los látex:

65 Se introducen 81 gr de agua desionizada, 5,20 gr de MMA (metil-metacrilato), 4,7 gr de butil-acrilato (BA) y 100 gr de ácido metacrílico en un reactor equipado con un agitador magnético y una columna de reflujo. Se calienta la mezcla a 80°C agitándola y se purga con nitrógeno.

ES 2 283 554 T3

Además, se prepara una preemulsión de monómeros de la siguiente forma:

- Se mezclan 116 gr de agua desionizada, 5,20 gr de MMA (metacrilato de metilo), 4,7 gr de butil-acrilato (BA), 1,00 gr de ácido metacrílico y 0,2 gr del copolímero de bloque preparado en el Ejemplo 6.
- Se añaden rápidamente 10 gr de la anteriormente mencionada preemulsión a la mezcla a 80°C, seguidos de un 25% del peso de una solución iniciadora que comprende 228,2 g/mol de persulfato de amonio y 342,3 g/mol de Na₂CO₃. Se mantiene la nueva mezcla de reacción a 80°C durante 15 minutos. Se carga el residuo de la preemulsión de monómeros y de la solución iniciadora en un reactor durante 3 horas mientras se mantiene la temperatura a 80°C durante todo el proceso de adición de reactivos. Una vez finalizada la reacción, se mantiene la mezcla de reacción a 85°C durante 30 minutos. Luego se enfría a 30°C y se filtra a través de un tamiz de mallas y se ajusta el pH utilizando una solución de amonio un 28% acuosa.

El látex final obtenido presenta las siguientes propiedades:

- un contenido de materia sólida de 44,78%;
- un coágulo de 0,12%;
- un tamaño de las partículas de látex de 134,7 nm;
- buena resistencia a los iones de CA⁺⁺ en concentraciones en agua superiores al 0,25%;
- un ángulo de contacto con el agua de la película de látex de 76,5°
- estabilidad al corte de 2 minutos 30 segundos a un pH de 6,27
- blanqueamiento: inapreciable;
- temperatura mínima de formación de la película: 12°C.

Ejemplo 13

Preparación de un látex que comprende el copolímero de bloque preparado en el ejemplo 10 anterior

Se repite exactamente igual el procedimiento del Ejemplo 12 de arriba, salvo que el copolímero de bloque utilizado es el preparado en el Ejemplo 3.

El látex final obtenido presenta las siguientes propiedades:

- un contenido de materia sólida de 45,00%;
- un coágulo de 0,30%;
- un tamaño de las partículas de látex de 108,3 nm;
- buena resistencia a los iones de CA⁺⁺ en concentraciones en agua superiores al 0,25%;
- un ángulo de contacto con el agua de la película de látex de 62°
- estabilidad al corte de 5 minutos 10 segundos a un pH de 8,99
- blanqueamiento: muy visible;
- temperatura mínima de formación de la película: 12°C.

Es evidente que el látex obtenido presenta propiedades inferiores, particularmente en lo que respecta al blanqueamiento y a la resistencia a los iones Ca⁺⁺.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de látex que comprende los pasos de:

a) polimerización radical en emulsión acuosa de una mezcla de reacción para obtener el látex, en el que dicha mezcla de reacción comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, al menos un iniciador de polimerización radical y al menos una cantidad efectiva de copolímero de bloque tensioactivo que contiene al menos un bloque hidrófilo y al menos un bloque hidrófobo, preparado por un método de preparación "viva" que utiliza un agente de transferencia, en el que dicho copolímero presenta:

- una masa molecular media comprendida entre 2.000 y 20.000 gr/mol,
- una temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo inferior a 30°C y superior a -100°C,
- una tensión superficial inferior a 60 milinewtons por metro (mN/m) medida en concentraciones en agua desmineralizada inferiores o iguales a 10⁻⁴ mol/l a 20°C y bajo una atmósfera,
- el agente de transferencia se ha vuelto inerte con respecto a dicha polimerización radical, y

b) recuperación del látex obtenido de este modo.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el copolímero presenta:

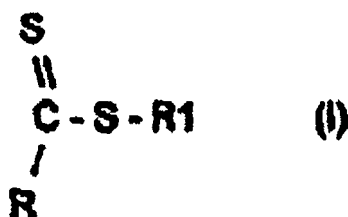
- una masa molecular media comprendida entre 4.000 y 16.000 gr/mol,
- una temperatura de transición vítrea del bloque hidrófobo inferior a 25°C y
- una tensión superficial inferior a 50 milinewtons por metro.

3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho agente de transferencia es seleccionado de los ditioésteres, tioésteres-tionas, ditiocarbamatos y xantatos.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de bloque es preparado por un método que comprende los siguientes pasos:

a) como primera realización, a fin de obtener el polímero, poner contacto:

- al menos un monómero etilénicamente insaturado,
- al menos una fuente de radicales libres, y
- al menos un agente de transferencia de fórmula (I)



En la que:

- R representa a un grupo R2O-, R2R'2N- o R3- con:
 - R2 y R'2, idénticos o diferentes, representando:
 - (i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino,
 - (ii) un anillo carbonado opcionalmente aromático, saturado o insaturado o,
 - (iii) un heterociclo saturado o insaturado, siendo posible que dichos grupos o anillos (i), (ii) y (iii) puedan ser sustituidos;

ES 2 283 554 T3

- R3 representa a H, Cl, un grupo alquilo, arilo, alqueno, o alquino, un (hetero)ciclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado, un grupo tioalquilo, alcoxi-carbonilo, ariloxi-carbonilo, carboxilo, acil-oxilo, carbamoilo, ciano, dialquil- o diaril-fosfonato, dialquil- o diaril-fosfinato, o una cadena de polímero;

5

- R1 representa a

(i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno, o alquino opcionalmente sustituido,

10

(ii) un anillo carbonado saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o

(iii) un heterociclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado o una cadena de polímero, y

15

b) repetir, al menos una vez, la operación anterior de puesta en contacto utilizando:

- diferentes monómeros de la realización anterior, y

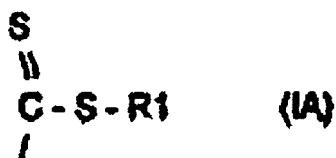
20

- en lugar del compuesto precursor de fórmula (I), el polímero resultante de la realización anterior, y

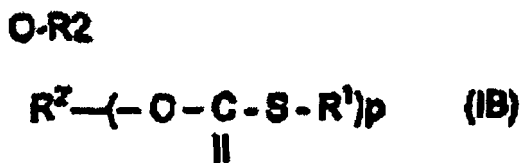
c) hacer que el agente de transferencia se vuelva inerte al final de la polimerización.

25

5. El método según la reivindicación 4, en el que el agente de transferencia de fórmula (I) es un ditiocarbonato seleccionado de los compuestos con las siguientes fórmulas (IA), (IB), y (IC):

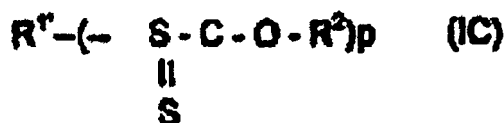


30



40

S



45

50

En la que:

- R2 Y R2' representan

55

(i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino,

(ii) un anillo carbonado opcionalmente aromático, saturado o insaturado, o

60

(iii) un heterociclo saturado o insaturado,

siendo posible que dichos grupos y anillos (i), (ii) y (iii) puedan ser sustituidos,

- R1 y R2 representan

65

(i) un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino opcionalmente sustituido,

(ii) un anillo carbonado saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o

ES 2 283 554 T3

(iii) un heterociclo opcionalmente sustituido, saturado o insaturado o una cadena de polímero,

- p está comprendido entre 2 y 10.

5 6. El método según la reivindicación 4 o 5, en el que el paso c) comprende enmascarar los grupos funcionales químicos activos del agente de transferencia por medio de un agente encubridor o destruir el agente de transferencia por reacción de hidrólisis u oxidación, por catálisis metálica o mediante el uso de radicales primarios.

10 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el bloque hidrófilo se deriva de monómeros hidrófilos seleccionados de:

- ácidos mono- o di-dicarboxílicos etilénicamente insaturados,

15 - ésteres mono-alquílicos de los ácidos dicarboxílicos mencionados con alcoholes que tengan preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados N-sustituidos, como por ejemplo: acrilato o metacrilato 2-hidroxi-fenilo,

- amidas de ácidos carboxílicos insaturados, y

20 - monómeros etilénicos que comprenden un grupo ácido sulfónico y sus sales de metales alcalinos o sales amónicas.

25 8. El método según la reivindicación 7, en el que el grupo hidrófilo se deriva de monómeros seleccionados entre: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, 2-hidroxi-etil-acrilato o metacrilato, acril-amida, metacril-amida, ácido vinil-sulfónico, ácido vinil-benceno-sulfónico, ácido α -acril-amido-metil-propano-sulfónico, 2-sulfo-etil-metacrilato, ácido 2-acril-amido-2-metil-propano-sulfónico y estireno-sulfonato.

30 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el bloque hidrófobo se deriva de monómeros hidrófobos seleccionados del grupo de:

- ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcoholes hidrogenados o fluorados C-C₁₂,

35 - nitrilos vinílicos que comprenden de 3 a 12 átomos de carbono

- haluros de vinilo,

40 - amidas de vinil-amina, y

- monómeros etilénicos insaturados que comprenden un grupo amino secundario, terciario o cuaternario o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno.

45 10. El método según la reivindicación 9, en el que el bloque hidrófobo se deriva de los monómeros hidrófobos seleccionados de: metil-acrilato, etil-acrilato, acrilato de propilo, n-butil-acrilato, isobutil-acrilato, e-etil-hexil-acrilato, t-butil-acrilato, metil-metacrilato, etil-metacrilato, n-butil-metacrilato, isobutil-metacrilato, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, vinil-versatato, vinil-propionato, vinil-formamida, vinil-acetamida, vinil-piridinas, vinil-imidazol, dimetil-amino-etil-acrilato o -metacrilato, di-t-butil-amino-etil-acrilato o -metacrilato y dimetil-amino-metil-acril-amida o -metacril-amida.

50 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la polimerización del copolímero es llevada a cabo en tetrahidro-furano o en un alcohol lineal, cíclico o ramificado C₁-C₈.

55 12. El método según la reivindicación 11, en el que el alcohol es metanol, etanol, ciclohexanol o etilén-glicol, y en el que el monómero hidrófilo es ácido acrílico (AA), acril-amida (AM), ácido 2-acril-amido-2-metil-propano-sulfónico (AMPS) o estireno-sulfonato (SS).

13. El método según la reivindicación precedente 1, en el que dicho método comprende los siguientes pasos:

60 a) se prepara una preemulsión acuosa estable que comprende los monómeros etilénicamente insaturados del principio y el copolímero de bloque tensioactivo,

b) se introduce una mezcla de reacción que comprende un surfactante convencional, un iniciador y agua en un reactor de polimerización que tiene dos entradas y se añade a dicha mezcla, del 1 al 10% del peso de la preemulsión preparada en la fase a),

65 c) se calienta la mezcla de reacción obtenida al final de la fase b) a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C, con el fin de producir una burbuja formada por partículas de látex en dispersión en el agua,

ES 2 283 554 T3

- d) se añade la preemulsión obtenida en la fase a) con una cantidad adicional de iniciador por medio de dos entradas distintas del reactor y se obtiene el látex, y
- e) opcionalmente, se calienta el látex obtenido en la fase d) a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C.

5

14. El método según la reivindicación 13, en el que:

- en el paso b) la preemulsión preparada está comprendida entre el 3 y el 7%,

10

- en el paso c) la temperatura está comprendida entre 60 y 80°C, y

- en el paso opcional e) la temperatura está comprendida entre 60 y 80°C.

15

15. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que el monómero o monómeros etilénicamente insaturados son seleccionados de; estireno, derivados del estireno, butadieno, cloropreno, ésteres (met)acrílicos y nitrilos de vinilo.

20

16. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que se utiliza entre el 0,5 y el 5% del peso del copolímero de bloque tensioactivo con respecto al peso total del agua empleada durante la polimerización del látex o entre el 1 y el 8% del peso del copolímero de bloque tensioactivo con respecto al peso total de monómeros empleados durante la polimerización del látex.

25

17. El método según la reivindicación 16, en el que se utiliza entre el 1 y el 4% del peso del copolímero de bloque tensioactivo con respecto al peso total del agua empleada durante la polimerización del látex y entre el 2 y el 5% del peso del copolímero de bloque tensioactivo con respecto al peso total de monómeros empleados durante la polimerización del látex.

30

18. Formulaciones destinadas a ser aplicadas en el campo de los materiales de construcción, papeles, pinturas o adhesivos, que comprenden el látex preparado según el método de cualquier reivindicación precedente.

35

40

45

50

55

60

65