



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 286 490**

⑤① Int. Cl.:  
**C09D 153/00** (2006.01)  
**C08F 293/00** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **03789196 .7**  
⑧⑥ Fecha de presentación : **10.12.2003**  
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1629055**  
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

⑤④ Título: **Composición de revestimiento que comprende copolímeros en bloque dispersables en agua libres de polielectrolitos y agentes reticulantes, película endurecida obtenida con ella y sistemas de capa que la comprenden.**

③⑩ Prioridad: **05.06.2003 US 455066**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2007**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2007**

⑦③ Titular/es: **BASF CORPORATION**  
**26701 Telegraph Road**  
**Southfield, Michigan 48034-2442, US**

⑦② Inventor/es: **Ramesh, Swaminathan;**  
**Harris, Paul;**  
**Bremser, Wolfgang y**  
**Ohrbom, Walter H.**

⑦④ Agente: **Gil Vega, Víctor**

**ES 2 286 490 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**

Composición de revestimiento que comprende copolímeros en bloque dispersables en agua libres de polielectrolitos y agentes reticulantes, película endurecida obtenida con ella y sistemas de capa que la comprenden.

5

**Antecedentes de la invención**

Las composiciones de revestimiento acuosas incluyen, como componentes, copolímeros acuosos y agentes reticulantes. Los copolímeros acuosos son deseables para su utilización en sistemas de revestimiento en la industria del automóvil y de los revestimientos industriales debido a que estos copolímeros permiten la formulación de sistemas de revestimiento acuosos, por ejemplo WBBC, WBCC, y sistemas de imprimación acuosos. En la técnica es sabido que los sistemas de revestimiento basados en agua son ideales cuando se comparan con aquellos basados en disolventes, ya que los sistemas de revestimiento basados en agua tienen un menor contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

15

Los copolímeros acuosos de la técnica anterior han demostrado no ser adecuados para su uso como componente en las composiciones de revestimiento basadas en agua. Los copolímeros acuosos de la técnica anterior no son efectivos debido a que son altamente viscosos como dispersiones secundarias y, en general, tienen poco definidas sus características de formación de película como dispersiones primarias. Además, la reticulación entre los copolímeros de la técnica anterior y los reticulantes convencionales, tales como los aminoplásticos, con frecuencia son particularmente susceptibles de generar un resultado pobre en cuanto a rebabas y a ataques por ácidos del entorno.

20

Los copolímeros basados en agua de la técnica anterior también presentan deficiencias debido a que con frecuencia incorporan componentes adicionales tales como codisolventes y surfactantes, componentes ambos no deseados en sistemas de revestimiento acuosos. Por ejemplo, en un copolímero convencional acuoso se incorpora típicamente un codisolvente para reforzar la dispersabilidad del copolímero en agua, y estos codisolventes contribuyen al aumento del VOC. Los copolímeros convencionales basados en agua suelen incorporar también surfactantes dentro del copolímero para reforzar y mantener la miscibilidad y la incorporación de éste en agua, y, según entienden los técnicos en la materia, la incorporación de surfactantes en las composiciones de revestimiento con frecuencia contribuye a una mayor sensibilidad al agua, a la humedad y a la formación de cráteres, así como de otros defectos del revestimiento, perjudiciales en lo que respecta al aspecto del sistema de revestimiento acuosos.

25

30

Los métodos de polimerización por radicales libres para preparar copolímeros acuosos de la técnica anterior también son deficientes. Estos métodos convencionales son típicamente muy exotérmicos y, por tanto, difíciles de predecir y controlar. La imprevisibilidad de estos métodos conduce a características físicas incontrolables y a una falta de uniformidad del copolímero acuosos y, finalmente, de la composición de revestimiento acuosa que incluye tal copolímero como componente. Más específicamente, la imprevisibilidad de estos métodos a menudo conduce a una distribución no uniforme del peso molecular del copolímero y a una conversión incompleta de los componentes monoméricos en el copolímero. Además, cuando se preparan los copolímeros acuosos convencionales, la distribución de los componentes monoméricos es al azar y no se genera una estructura polimérica que pueda cumplir las necesidades particulares en función de si el copolímero se utiliza como WBBC, WBCC, o como un sistema de imprimación acuoso. Es sabido de la técnica que pesos moleculares incompatibles, una conversión incompleta de los compuestos monoméricos e incluso una distribución al azar de los componentes monoméricos afecta, entre otros, a la estabilidad de la viscosidad del copolímero y pueden incluso provocar una gelificación del copolímero y de la composición de revestimiento acuosa. Además, debido a las pobres características reológicas, es decir a la nivelación de la composición de revestimiento después de su aplicación provocada por la inconsistencia del copolímero acuoso, pueden obtenerse características pobres en cuanto a la apariencia de los WBBC, WBCC o de los sistemas de imprimación acuosos, por ejemplo en el brillo y la claridad de imagen (DOI).

35

40

45

Resumiendo, los copolímeros acuosos de la técnica anterior, que forman parte de las composiciones de revestimiento acuosas según se ha detallado anteriormente, se caracterizan por una o más desventajas. Debido a las desventajas identificadas de la técnica anterior es deseable proporcionar un nuevo copolímero acuoso y una nueva composición de revestimiento para utilizar en WBBC, WBCC y en sistemas de imprimación acuosos, así como un nuevo método para preparar las composiciones de revestimiento y las películas endurecidas.

55

La WO 02/051947 A2 y la WO 03/016414 A1 describen copolímeros acuosos preparados mediante polimerización por radicales libres. Los copolímeros son productos de reacción de un primer y un segundo bloques. El primer bloque es el producto de reacción de un primer monómero etilénicamente insaturado, ácido acrílico, y de un segundo monómero etilénicamente insaturado, y de un hidrocarburo vinil aromático tal como difeniletileno. El segundo bloque es el producto de reacción de múltiples monómeros etilénicamente insaturados. Estos copolímeros conocidos contienen grupos salificados.

60

65

**Sumario de la invención**

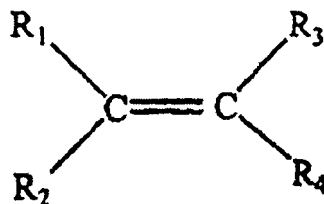
La presente invención se refiere a una composición de revestimiento acuosa endurecible que comprende un producto de reacción de:

A. Un copolímero que comprende un producto de polimerización por radicales libres de:

i. un primer bloque que comprende un producto de reacción de:

a. múltiples monómeros etilénicamente insaturados y

b. un monómero de hidrocarburo vinil aromático de fórmula general:



donde los grupos, cada uno independiente de los otros, son átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o sin sustituir, con la condición de que como mínimo dos de las variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representen al menos uno de entre un grupo arilalquilo no sustituido, arilcicloalquilo no sustituido, arilo sustituido, arilalquilo sustituido o arilcicloalquilo sustituido y mezclas de los mismos,

donde como mínimo uno de los múltiples monómeros etilénicamente insaturados incluye un grupo funcional que puede reaccionar con un reticulante dispersable en agua, y como mínimo uno de los múltiples monómeros etilénicamente insaturados está presente en una cantidad tal que puede convertirse en el copolímero dispersable en agua, y

ii. un segundo bloque que comprende un producto de reacción de como mínimo un monómero etilénicamente insaturado en el que, al menos una parte del mismo es no funcional, y

B. un reticulante dispersable en agua y en el que el copolímero está libre de estructuras salificadas.

**Descripción detallada de la invención**

Según se utiliza en este documento, se emplean rangos como abreviaturas para describir todos y cada uno de los valores que se hallan dentro de los mismos. Todo valor que se halla dentro del rango puede seleccionarse como el valor objetivo del mismo.

La composición de revestimiento acuosa endurecible de la presente invención se utiliza en sistemas de revestimiento acuosos. Los sistemas de revestimiento acuosos, tales como los sistemas acuosos de capa base (WBBC) y los sistemas acuosos de capa transparente (WBCC), en general se utilizan en la industria del automóvil, de los revestimientos industriales y de otras industrias de revestimientos, para revestir diferentes sustratos, por razones de estética y funcionales como pueden ser el color y la protección frente al entorno, respectivamente. Aunque la presente invención se dirige a sistemas WBBC y WBCC, se entiende que la presente invención también puede utilizarse en otros sistemas acuosos de revestimiento incluyendo, pero sin limitarse a, los sistemas de imprimación acuosos, y en otras industrias incluyendo, pero sin limitarse a, la industria de adhesivos y selladores.

La composición de revestimiento acuosa de la presente invención incluye el producto de reacción de un reticulante dispersable en agua y de un copolímero acuoso que incluye un grupo funcional adecuado para la reacción con el reticulante. Como se describirá más adelante en un ejemplo, el grupo funcional del copolímero reacciona con el reticulante para establecer un enlace de reticulación uretano (-NH-CO-O-) sin utilizar un isocianato. La composición de revestimiento acuosa se prepara mediante un método de polimerización por radicales libres. En general, el método de preparación de la composición de revestimiento incluye los pasos de formar un primer bloque que incluye el grupo funcional, polimerizando un segundo bloque que incluye como mínimo un monómero etilénicamente insaturado, siendo al menos una parte del mismo no funcional, con el primer bloque, para obtener el copolímero basado en agua, y combinando el copolímero basado en agua con un reticulante dispersable en agua de manera que el grupo funcional del copolímero reaccione con el reticulante, para preparar la composición de revestimiento acuosa de la presente invención. Estas etapas del método se tratarán más en detalle más adelante.

El copolímero acuoso es el producto de reacción del primer y segundo bloques. En la realización especialmente preferente, el primer bloque es un bloque hidrófilo y el segundo bloque es un bloque hidrófobo, y la presente invención se describirá teniendo en cuenta este dato. Sin embargo, hay que entender que no se pretende que el número de bloques

## ES 2 286 490 T3

sea limitante. Por ejemplo, el copolímero acuoso también puede ser el producto de reacción de tres bloques, un primer, segundo y tercer bloques. Como ejemplo no limitante, el primer bloque podría ser un bloque hidrófilo, el segundo bloque un bloque hidrófobo y el tercer bloque un bloque hidrófilo. La presente invención también se ha de entender en término de bloques funcionales y no funcionales. Como tal, el primer bloque podría ser un bloque funcional, el segundo bloque un bloque no funcional y el tercer bloque un bloque funcional. En la realización especialmente preferente, el primer bloque, que es hidrófilo, es funcional y el segundo bloque, que es hidrófobo, es no funcional. Además, se establece la hipótesis de que el bloque funcional, el cual, según se indica más arriba, participa en la reacción de reticulación con el reticulante, es el componente de la composición acuosa que realmente se une al sustrato o a un revestimiento ya existente en el sustrato. También se supone que el bloque no funcional se separa del bloque funcional, es decir se extiende hacia afuera alejándose del bloque funcional y del sustrato para proporcionar un efecto amortiguador. Este efecto se produce debido a que, como se describe más adelante, el bloque no funcional tiene un peso molecular promedio en peso elevado con relación al bloque funcional, por lo que es más capaz de resistir posibles defectos de rebabas y de adherencia. Es posible encontrarse con situaciones en las que todos los bloques tienen funcionalidades, las mismas o diferentes, para satisfacer las necesidades de una situación en particular.

El primer bloque está presente en una cantidad de 5 a 15, preferentemente de 7 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento. El primer bloque es el producto de reacción de múltiples monómeros etilénicamente insaturados, un monómero de hidrocarburo vinilaromático y un monómero etilénicamente insaturado que puede proporcionar al polímero la capacidad de dispersarse en agua. Como mínimo, uno de los múltiples monómeros del primer bloque incluye el grupo funcional adecuado para la reacción con el reticulante. Para formar el primer bloque, se polimerizan los múltiples monómeros etilénicamente insaturados y el monómero de hidrocarburo vinilaromático. El paso de polimerización se lleva a cabo durante 1 a 8, preferentemente 2 a 7 y en especial 4 a 6 horas y a una temperatura entre 50°C y 100°C. Debe entenderse que el tiempo requerido para llevar a cabo este paso de polimerización incluye el tiempo necesario para la adición de los componentes monoméricos así como cualquier tiempo de retención o enfriamiento durante el cual puede no se produce la adición de monómeros. También se ha de entender que ciertos monómeros etilénicamente insaturados y ciertos monómeros de hidrocarburo vinilaromáticos requieren que el paso de polimerización se realice bajo presión. Si es necesaria, esta presión preferentemente es de 1,5 a 3.000 bar, en particular de 10 a 1.000 bar.

Los múltiples monómeros etilénicamente insaturados del primer bloque puede introducir el grupo funcional adecuado para la reacción con el reticulante, y los múltiples monómeros etilénicamente insaturados también se pueden seleccionar para alcanzar una temperatura mínima ideal de formación de película, MFFT, para el copolímero acuoso, y, finalmente, para la película endurecida de la composición de revestimiento acuosa utilizada en cualquiera de los sistemas WBBC, WBCC o de imprimación acuosos, de manera que la película endurecida es resistente a una formación excesiva de grietas, desconchados y similares. Los múltiples monómeros etilénicamente insaturados también se pueden seleccionar de manera que minimicen la fotosensibilidad de la composición de revestimiento y de la película endurecida formada con ella.

En una realización de la presente invención, los múltiples monómeros etilénicamente insaturados incluyen un primero, segundo y tercer monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, se ha de entender que los múltiples monómeros etilénicamente insaturados pueden incluir más de tres monómeros sin que se modifique el alcance de la presente invención. El primero, segundo y tercer monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan con el fin de equilibrar las características físicas deseadas, según se ha expuesto anteriormente. Es decir, el primero, segundo y tercer monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan para equilibrar la solubilidad del copolímero en agua, también la MFFT y la fotosensibilidad de la composición de revestimiento y de la película endurecida. Adicionalmente, el segundo monómero etilénicamente insaturado introduce un grupo funcional adecuado para la reacción con el citado reticulante. En términos de la composición total de monómeros en el primer bloque del copolímero, el primero, segundo y tercer monómeros etilénicamente insaturados constituyen de 70 a 99, preferentemente de 92 a 98 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición monomérica total del primer bloque. Se debe entender que, además del contenido del primero, segundo y tercer monómeros etilénicamente insaturados, la composición monomérica total del primer bloque incluye también el contenido del monómero de hidrocarburo vinilaromático. Según se tratará más en detalle posteriormente, el monómero de hidrocarburo vinilaromático se define como al menos un monómero etilénicamente insaturado diferente de los múltiples, es decir diferente de los monómeros etilénicamente insaturados incluidos entre los múltiples monómeros, y de fórmula general  $R_1R_2C=CR_3R_4$ . En estas realizaciones, la composición monomérica total del primer bloque se define de forma que incluye el contenido del como mínimo un monómero etilénicamente insaturado de fórmula general  $R_1R_2C=CR_3R_4$ . En la realización preferente, la relación entre los pesos del primer monómero etilénicamente insaturado y el segundo monómero etilénicamente insaturado en el primer bloque es de 1:0,5 a 1:5, y la relación entre los pesos del primer monómero etilénicamente insaturado y el tercer monómero etilénicamente insaturado en el primer bloque es de 1:0,5 a 1:5.

El primer monómero etilénicamente insaturado de aquellos múltiples varía en función de la realización. Más específicamente, el grupo funcional introducido en los múltiples monómeros mediante el primer monómero etilénicamente insaturado puede cambiar. El monómero o los monómeros que se selecciona/seleccionan como primer(os) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) depende del grupo funcional adecuado para la reacción con el reticulante. Las realizaciones preferentes de la presente invención incluyen grupos funcionales carbonato, carbamato, hidroxilo y mezclas de los mismos, y en otra realización preferente de la presente invención, el primer monómero etilénicamente insaturado puede incluir un grupo funcional carbamato modificado a partir de un grupo funcional carbonato original.

Si el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado es un grupo funcional carbonato, entonces se selecciona el primer monómero etilénicamente insaturado de entre el grupo consistente en acrilatos cicloalifáticos, metacrilatos cicloalifáticos y mezclas de los mismos. En el contexto de la presente invención, se pretende que los compuestos cicloalifáticos, como son los acrilatos y los metacrilatos cicloalifáticos, incluyan compuestos alicíclicos.

5 Debe entenderse que cada uno de los compuestos acrilato y metacrilato cicloalifáticos incluyen un grupo alquilo y, en la realización preferente de la presente invención, cada uno de estos compuestos incluye hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo. En esta realización, el primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona especialmente de entre el grupo consistente en acrilato de glicidilo carbonato modificado, metacrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismos. Como es sabido entre los técnicos del sector, el acrilato de glicidilo carbonato modificado  
10 es un acrilato cicloalifático y el metacrilato de glicidilo carbonato modificado es un metacrilato cicloalifático. Como también es conocido por los técnicos del sector, el acrilato de glicidilo carbonato modificado se obtiene por la reacción de acrilato de glicidilo, con la fórmula química  $\text{CH}_2:\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , con  $\text{CO}_2$ , bajo condiciones de presión y temperatura altas. De manera similar, se forma el metacrilato de glicidilo carbonato modificado por la reacción de metacrilato de glicidilo, con la fórmula química  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ , con  $\text{CO}_2$ , bajo condiciones de presión  
15 y temperatura altas. En la realización de mayor preferencia, en la que el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado es el grupo funcional carbonato, el primer monómero etilénicamente insaturado es metacrilato de glicidilo carbonato modificado. Con fines descriptivos, el nombre químico abreviado aceptado para el metacrilato de glicidilo carbonato modificado es ácido 2-propenoico, 2-metil-, (2-oxo-1,3-dioxalan-4-il) metil éster.

20 Debe entenderse que el primer monómero etilénicamente insaturado del primer bloque puede introducir más de un grupo funcional carbonato. También debe entenderse que se pueden introducir compuestos carbonato modificados alternativos mediante otros compuestos químicos, como son aquellos que contienen grupos epóxi transformados con  $\text{CO}_2$ , e incluso mediante compuestos químicos que tienen enlaces insaturados que se convierten primero en un grupo epoxi mediante reacciones conocidas con peróxidos.

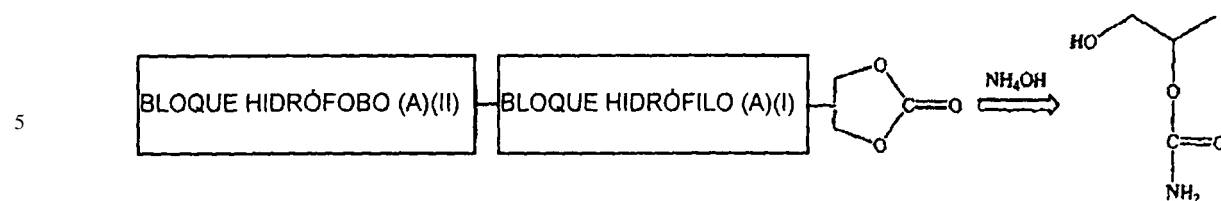
25 En otra realización de la presente invención, el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado puede ser un grupo funcional carbamato. Según se ha descrito anteriormente, el grupo funcional carbonato se modifica para obtener el grupo funcional carbamato. Cualquier grupo carbonato puede transformarse en un grupo funcional carbamato. Más específicamente, la composición de revestimiento acuosa según la presente invención incluye, además,  
30 el producto de reacción de un compuesto con contenido en amoníaco. El compuesto con contenido en amoníaco es reactivo frente a los monómeros de entre los múltiples monómeros con el fin de modificar el grupo funcional carbonato y conseguir el grupo funcional carbamato. El compuesto con contenido en amoníaco se selecciona de entre el grupo consistente en amoníaco, hidróxido amónico y mezclas de ellos. Debido a que el grupo funcional es originalmente un grupo funcional carbonato, se selecciona el primer monómero etilénicamente insaturado del mismo grupo que el  
35 arriba indicado. Es decir, el primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo consistente en acrilatos cicloalifáticos, metacrilatos cicloalifáticos y mezclas de los mismos. Debe entenderse que cada uno de los compuestos acrilato y metacrilato cicloalifáticos incluye un grupo alquilo y, en la realización preferente de la presente invención, cada uno de estos compuestos incluye hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo. En esta realización, el primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona preferentemente de entre el grupo consistente en acrilato de glicidilo carbonato modificado, metacrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismos. En la  
40 realización especialmente preferente, en la que el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado es un grupo funcional carbamato, el primer monómero etilénicamente insaturado es metacrilato de glicidilo carbonato modificado.

45 Preferentemente, el grupo funcional carbonato del primer bloque está modificado, es decir transformado en un grupo funcional carbamato después de la polimerización del primer bloque con el primer bloque. Más específicamente, a una temperatura entre  $50^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , en especial entre  $50^\circ\text{C}$  y  $70^\circ\text{C}$ , el compuesto con contenido en amoníaco,  $\text{NH}_3$ , se somete a reacción con el grupo funcional carbonato para transformar el grupo funcional carbonato en el grupo funcional carbamato. Este paso de reacción entre el compuesto con contenido en amoníaco y el grupo funcional  
50 carbonato se lleva a cabo durante un tiempo de 1 a 4 horas.

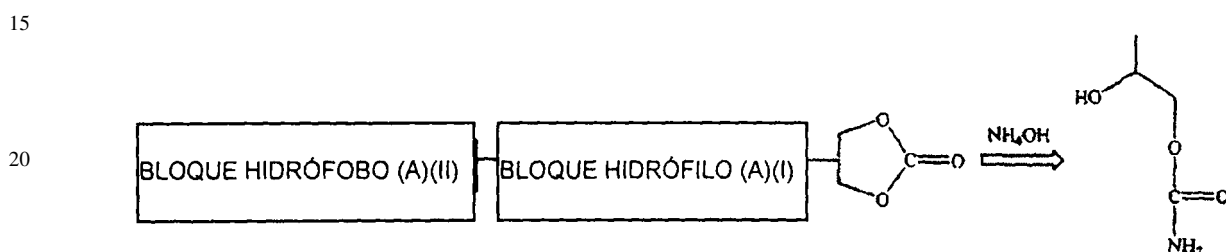
Según se ha descrito anteriormente, el compuesto con contenido en amoníaco se selecciona de entre el grupo consistente en amoníaco, hidróxido amónico y mezclas de los mismos. Como es conocido por el experto en la materia, la utilización bien de amoníaco o bien de hidróxido amónico para convertir el grupo funcional carbonato resulta en un  
55 grupo funcional carbamato primario de fórmula general  $\text{NH}_2\text{COO-}$ . Adicionalmente se puede utilizar una amina primaria para convertir el grupo funcional carbonato. La utilización de una amina primaria resulta en un grupo funcional carbamato secundario de fórmula general  $\text{NHRCOO-}$ , donde R es un grupo alquilo. Aunque en la realización preferente el grupo funcional carbonato se convierte en el grupo funcional carbamato después de polimerizar el segundo bloque con el primer bloque, se entiende que, como alternativa, el grupo funcional carbonato puede transformarse en el grupo funcional carbamato antes de la polimerización del segundo bloque con el primer bloque.

Según se ha descrito anteriormente, en la realización preferente se utiliza hidróxido amónico para transformar el grupo funcional carbonato en el grupo funcional carbamato. El grupo amoníaco,  $\text{NH}_3$ , del hidróxido amónico puede formar un grupo funcional carbamato primario con un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) primario, lo cual se muestra esquemáticamente más abajo.

65



10 Alternativamente, el grupo amoniaco,  $\text{NH}_3$ , del hidróxido amónico puede formar un grupo funcional carbamato primario con un grupo ( $-\text{OH}$ ) hidroxilo secundario, lo cual se muestra a continuación de modo esquemático.



25 Cuando el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado es un grupo funcional hidroxilo, entonces el primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona de entre el grupo consistente en acrilatos alifáticos, metacrilatos alifáticos y mezclas de los mismos. Se entiende que cada uno de los compuestos acrilato y metacrilato alifáticos incluye un grupo alquilo y, en la realización preferente de la presente invención, cada uno de estos compuestos incluye hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo. En esta realización, el primer monómero etilénicamente insaturado se selecciona especialmente de entre el grupo consistente en acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. En la realización especialmente preferente, en la que el grupo funcional del primer monómero etilénicamente insaturado es un grupo funcional hidroxilo, el primer monómero etilénicamente insaturado es metacrilato de hidroxietilo.

30

35

40 Cuando está presente entre los múltiples monómeros, el segundo monómero etilénicamente insaturado preferentemente es metacrilato de metilo para optimizar las propiedades físicas aquí descritas. Naturalmente, dependiendo de las características físicas deseadas, el segundo monómero etilénicamente insaturado puede ser otro monómero que incluye, sin limitarse a, un acrilato alifático, un metacrilato alifático y un acrilato cicloalifático o un metacrilato cicloalifático.

45 En el primer bloque está también presente como mínimo un monómero de entre los múltiples monómeros etilénicamente insaturados en una cantidad tal que puede hacer que el copolímero acuoso sea dispersable. Es posible que la presencia del grupo funcional que puede reaccionar con un reticulante dispersable en agua en el producto de reacción del primer bloque pueda permitir también que el copolímero sea soluble en agua. La solubilidad en agua puede incrementarse adicionalmente mediante la inclusión de otras sustancias funcionales hidroxiladas, de sustancias de carbamato hidroxiladas, poliéteres y poliaminas. Cuando el monómero con el grupo funcional que convierte el copolímero en dispersable en agua está presente en una cantidad suficiente, el copolímero es soluble en agua sin necesidad de incluir en el primer bloque estructuras que han de convertirse en sales con un agente neutralizante para hacer que el copolímero sea soluble en agua. Preferentemente, el monómero con el grupo funcional que convierte al copolímero en dispersable en agua está presente en el primer bloque en una cantidad que es de al menos aproximadamente un 30% en peso con respecto a los sólidos. En especial, el monómero con el grupo funcional que convierte al copolímero en dispersable en agua está presente en el primer bloque en una cantidad desde aproximadamente un 40 hasta aproximadamente un 80%, y en particular de entre un 50 y un 70% en peso con respecto a los sólidos.

50

55

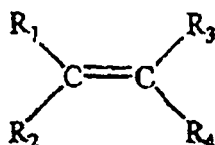
60 Mediante la eliminación de estructuras salinas en el copolímero formadas por los agentes neutralizantes se pueden mejorar características tales como la sensibilidad a la humedad y la desintegración en polvo de un revestimiento realizado con la composición de revestimiento. También, si la sal era una sal de amoniaco, la ausencia de amoniaco en la composición conduce a una menor fragmentación, menos picaduras y una mayor profundidad de imagen (DOI) debido a que el amoniaco no se volatiliza durante las condiciones de ahornado. También se refuerza la compatibilidad de la capa transparente con la capa base, debido a lo cual se minimizan los cráteres, la formación de zonas nebulosas y las emanaciones.

65 El monómero hidrocarburo vinilaromático del primer bloque se selecciona de entre el grupo consistente en difeniletileno, dinaftalenitileno y mezclas de los mismos. Además, se entiende que se pueden seleccionar otros compuestos equivalentes como monómeros de hidrocarburo vinilaromáticos incluyendo, pero sin limitación, cis- o trans-estilbeno

## ES 2 286 490 T3

vinilidenebis(4-N,N-dimetilaminobenceno), vinilidenebis(4-aminobenceno) o vinilidenebis(4-nitrobenceno). Aunque se puede incluir en el primer bloque más de un monómero de hidrocarburo vinilaromático, la realización preferente de la presente invención incluye solamente un monómero de hidrocarburo vinilaromático, en especial difeniletileno. En lo que se refiere a la composición monomérica total del primer bloque del copolímero, el monómero de hidrocarburo vinilaromático constituye de 1 a 20, preferentemente de 3 a 7 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición monomérica total del primer bloque.

El monómero de hidrocarburo vinilaromático del primer bloque se define al menos como un monómero etilénicamente insaturado diferente de los otros monómeros etilénicamente insaturados incluidos entre los múltiples monómeros y de fórmula general:



Los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , cada uno independiente de los otros, son átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  sean grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos.

Ejemplos de grupos alquilo adecuados son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, amilo, hexilo ó 2-etilhexilo.

Ejemplos de grupos cicloalquilo adecuados son ciclobutilo, ciclopentilo ó ciclohexilo.

Ejemplos de grupos alquilocicloalquilo adecuados son metilenciclohexano, etilenciclohexano o propan-1,3-diciclohexano.

Ejemplos de grupos cicloalquilalquilo adecuados son 2-, 3- ó 4-metil-, -etil-, -propil- ó -butil- ciclohex-1-ilo.

Ejemplos de grupos arilo adecuados son fenilo, naftilo o bifenilo, preferentemente fenilo y naftilo y en particular fenilo.

Ejemplos de grupos alquilarilo adecuados son bencilo o etilen- o propan-1,3-diilbenceno.

Ejemplos de grupos cicloalquilarilo adecuados son 2-, 3- ó 4-fenilciclohex-1-ilo.

Ejemplos de grupos arilalquilo adecuados son 2-, 3- ó 4- -metil-, -etil-, -propil- ó -butil -fen-1-ilo.

Ejemplos de grupos arilcicloalquilo adecuados son 2-, 3- ó 4-ciclohexilfen-1-ilo.

Los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  arriba descritos pueden estar sustituidos. Los sustituyentes utilizados pueden comprender átomos aceptores o dadores de electrones o grupos orgánicos. Ejemplos de sustituyentes adecuados son átomos de halógeno, especialmente cloro y flúor, grupos nitrilo, grupos nitro grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo y arilcicloalquilo parcialmente o totalmente halogenados, en especial clorados y/o fluorados, incluyendo aquellos citados como ejemplo anteriormente, en particular terc-butilo; grupos ariloxi, alquiloxi y cicloalquiloxi, especialmente grupos fenoxi, naftoxi, metoxi, etoxi, propoxi, butiloxi o ciclohexiloxi; grupos ariltio, alquiltio y cicloalquiltio, especialmente feniltio, naftiltio, metiltio, etiltio, propiltio, butiltio o ciclohexiltio; grupos hidroxilo; y/o grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, especialmente amino, N-metilamino, N-etilamino, N-propilamino, N-fenilamino, N-ciclohexilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N,N-difenilamino, N,N-diciclohexilamino, N-ciclohexil-N-metilamino y N-etil-N-metilamino.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados cuya utilización es particularmente preferente en esta realización son difeniletileno, dinaftalenetileno, cis- ó trans-estilbeno, vinilidenebis(4-N,N-dimetilaminobenceno), vinilidenebis(4-aminobenceno) y vinilidenebis(4-nitrobenceno).

También, de acuerdo con estas realizaciones, el como mínimo un monómero etilénicamente insaturado puede utilizarse individualmente o como una mezcla de al menos dos monómeros.

Finalmente, al igual que en la realización preferente que incluye el monómero de hidrocarburo vinilaromático, el monómero etilénicamente insaturado preferente diferente de los otros monómeros etilénicamente insaturados incluidos entre los múltiples monómeros en estas realizaciones alternativas es difeniletileno.

## ES 2 286 490 T3

El iniciador, también conocido como promotor de polimerización, se añade a los múltiples monómeros etilénicamente insaturados y al monómero de hidrocarburo vinilaromático para formar el primer bloque del copolímero acuoso. El iniciador hace comenzar el proceso de polimerización por radicales libres. El iniciador es soluble en agua y se selecciona de entre el grupo consistente en persulfatos inorgánicos, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, perésteres y mezclas de los mismos. En la realización preferente de la presente invención, el iniciador es un persulfato inorgánico seleccionado de entre el grupo consistente en persulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , persulfato de potasio  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y persulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . En especial, el iniciador es persulfato de amonio. Sin embargo, en realizaciones alternativas, el catalizador de polimerización por radicales libres puede ser un peróxido de dialquilo tal como peróxido de diterc-butilo o peróxido de dicumilo, un hidroperóxido tal como hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de terc-butilo o un peréster, por ejemplo perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,4,5-trimetilhexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo.

La relación en peso entre el iniciador y el monómero de hidrocarburo vinilaromático preferentemente es de 1:3 a 3:1. Se entiende que es preferible añadir cantidades comparativamente mayores de iniciador. Mas específicamente, es preferente que el iniciador esté presente en una cantidad de 0,5 a 50, en especial de 1,0 a 20 y en particular de 3 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición monomérica total del primer bloque. Al completar la formación del primer bloque, este primer bloque tiene un contenido en no volátiles del 20 al 40%, preferentemente del 30 al 35% en peso. Además, el primer bloque terminado tiene un peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , de 1.000 a 20.000, preferentemente de 2.000 a 8.000.

En cuanto a los tres grupos funcionales carbonato especialmente preferentes, carbonato modificado en carbamato y grupos funcionales hidroxilo, los múltiples monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan de entre el grupo de compuestos consistente en acrilatos alifáticos, metacrilatos alifáticos, acrilatos cicloalifáticos, metacrilatos cicloalifáticos, ácidos alquilacrilícos y mezclas de los mismos, donde cada uno de dichos compuestos tiene hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo.

Más específicamente, los acrilatos alifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo y mezclas de los mismos. Los acrilatos de alquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo y mezclas de los mismos. Los acrilatos de hidroxialquilo tienen la fórmula general  $\text{R-OC(O)C(H):CH}_2$ , siendo R un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y, como mínimo, un grupo hidroxilo. De preferencia, los acrilatos de hidroxialquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Si se selecciona un acrilato de hidroxialquilo, el acrilato de hidroxialquilo especialmente preferente es acrilato de hidroxietilo.

Los metacrilatos alifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilatos de alquilo, metacrilatos de hidroxialquilo y mezclas de los mismos. Los metacrilatos de alquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de laurilo y mezclas de los mismos. Los metacrilatos de hidroxialquilo tienen la fórmula general  $\text{R-OC(O)C(CH}_3\text{):CH}_2$ , siendo R un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y, como mínimo, un grupo hidroxilo. De preferencia, los metacrilatos de hidroxialquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos. Si se selecciona un metacrilato de hidroxialquilo, el metacrilato de hidroxialquilo especialmente preferente es metacrilato de hidroxietilo.

Los acrilatos cicloalifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de ciclohexilo, acrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismo. De manera similar, los metacrilatos cicloalifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismos. Naturalmente se entiende que si el grupo funcional del primer bloque es o carbonato o carbamato, es necesario que al menos se seleccione un acrilato de glicidilo carbonato modificado o un metacrilato de glicidilo carbonato modificado con el fin de proporcionar el grupo funcional necesario.

A continuación se polimeriza el segundo bloque que tiene como mínimo un monómero etilénicamente insaturado, que se describirá en detalle más abajo, con el primer bloque, para conseguir el copolímero basado en agua. Este paso de polimerización entre el monómero o los monómeros que constituyen el segundo bloque y el primer bloque se lleva a cabo durante un tiempo de 1 a 8 h, preferentemente de 5 a 6 h, y a una temperatura entre 50°C y 100°C, en especial entre 70°C y 90°C. Igual que en el paso de polimerización para formar el primer bloque, se entiende que el tiempo necesario para realizar este "paso de polimerización" incluye el tiempo requerido para la adición de los componentes monoméricos y también el tiempo de permanencia o de enfriamiento durante el cual puede no producirse una adición de monómeros. Preferentemente, tampoco para este paso de polimerización se requiere ningún iniciador de radicales libres adicional. En su lugar, este paso de polimerización se inicia preferentemente por autoformación de radicales. También, en este paso de polimerización, el monómero de hidrocarburo vinilaromático del primer bloque, en la realización preferente difeniletieno, controla la polimerización del o de los monómeros entrantes que forman el segundo bloque. Se trata de un caso de "polimerización viva" controlada por la separación y recombinación de un grupo difenilmétilo desde la cadena polímera creciente.

## ES 2 286 490 T3

Aunque el segundo bloque del copolímero se describe aquí en términos de un monómero simple no funcional etilénicamente insaturado, preferentemente aparece más de un monómero etilénicamente insaturado, donde como mínimo una parte no es funcional en la realización preferente para equilibrar todavía más las características físicas aquí descritas. Bien individualmente bien en combinación, la cantidad del como mínimo un monómero etilénicamente insaturado es de 20 a 80, preferentemente de 30 a 40 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento. El como mínimo un monómero etilénicamente insaturado se define, además, como un compuesto alquilo de 2 a 20 átomos de carbono en la parte alquilo y, preferentemente, contiene grupos no funcionales adecuados para la reacción con el reticulante. En el contexto de la presente invención, el concepto de no tener grupos funcionales adecuados para la reacción con el reticulante indica que los monómeros seleccionados para el segundo bloque del copolímero no incluyen ningún grupo funcional hidroxilo, carbonato o carbamato, u otros grupos funcionales equivalentes. En los casos en los que se requieren tales grupos funcionales en el segundo bloque, preferentemente se mantienen en < 20% del peso total de monómeros.

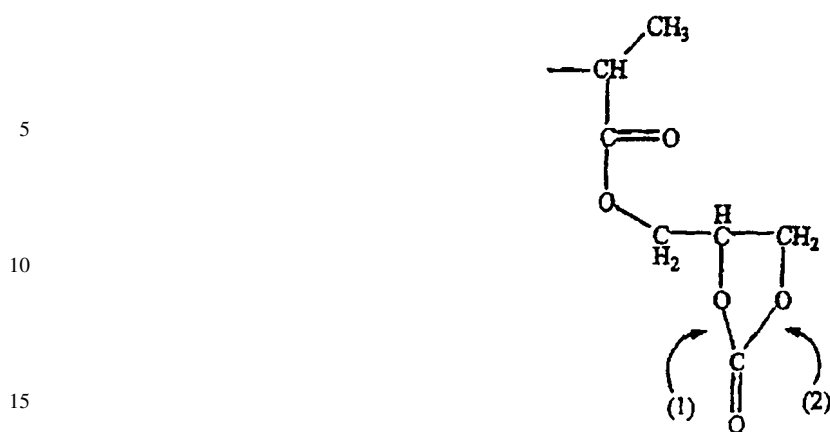
Los monómeros etilénicamente insaturados no funcionales preferente se seleccionan de entre el grupo consistente en estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y mezclas de los mismos. En particular, el monómero etilénicamente insaturado no funcional se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos. En la realización especialmente preferente de la presente invención aparecen tres monómeros etilénicamente insaturados no funcionales, específicamente, estireno, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Se entiende que otros monómeros adecuados como monómeros etilénicamente insaturados no funcionales en el segundo bloque incluyen, sin limitarse a, todos los monómeros descritos más arriba, como son acrilatos y metacrilatos alifáticos (por ejemplo acrilato de metilo, etc.), con la condición de que el monómero no incluya ningún grupo funcional (o preferentemente menos del 20%) adecuado para la reacción con el reticulante.

Preferentemente, el monómero o los monómeros etilénicamente insaturado/s no funcional/es son hidrófobos, es decir no son solubles en agua y, al preparar el segundo bloque del copolímero, el monómero o los monómeros etilénicamente insaturado/s no funcional/es se seleccionan con el fin de favorecer la miscibilidad entre la composición de revestimiento y otros componentes normalmente utilizados en los sistemas WBBC, WBCC e imprimaciones acuosas. El monómero o los monómeros etilénicamente insaturado/s no funcional/es también se seleccionan con el fin de contribuir a la MFFT para el copolímero basado en agua y, en último lugar, para la película endurecida de la composición de revestimiento acuosa utilizada en todos los sistemas WBBC, WBCC o imprimaciones acuosas.

Según se ha descrito anteriormente, la composición de revestimiento acuosa también es el producto de reacción del reticulante dispersable en agua. El copolímero basado en agua se combina con el reticulante dispersable en agua para preparar la composición de revestimiento acuosa. Normalmente, el reticulante dispersable en agua se selecciona de entre el grupo consistente en aminoplásticos dispersables en agua, polímeros dispersables en agua con un grupo acrilamida, polímeros dispersables en agua con un grupo metilol o alcoximetilo, compuestos alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> solubles en agua con un grupo amino funcional y mezclas de los mismos. Sería ideal para las mezclas de los reticulantes arriba enumerados, dado el caso presente, si aparece más de un tipo en particular de grupo funcional en el primer bloque. Es decir, se considera dentro del alcance de la presente invención más de un reticulante. El reticulante está presente en una cantidad de 0,1 a 15, preferentemente de 2 a 6 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento. Sin embargo, el reticulante dispersable en agua seleccionado particular se determina, de preferencia, según el tipo o los tipos de grupos funcionales presentes en el primer bloque.

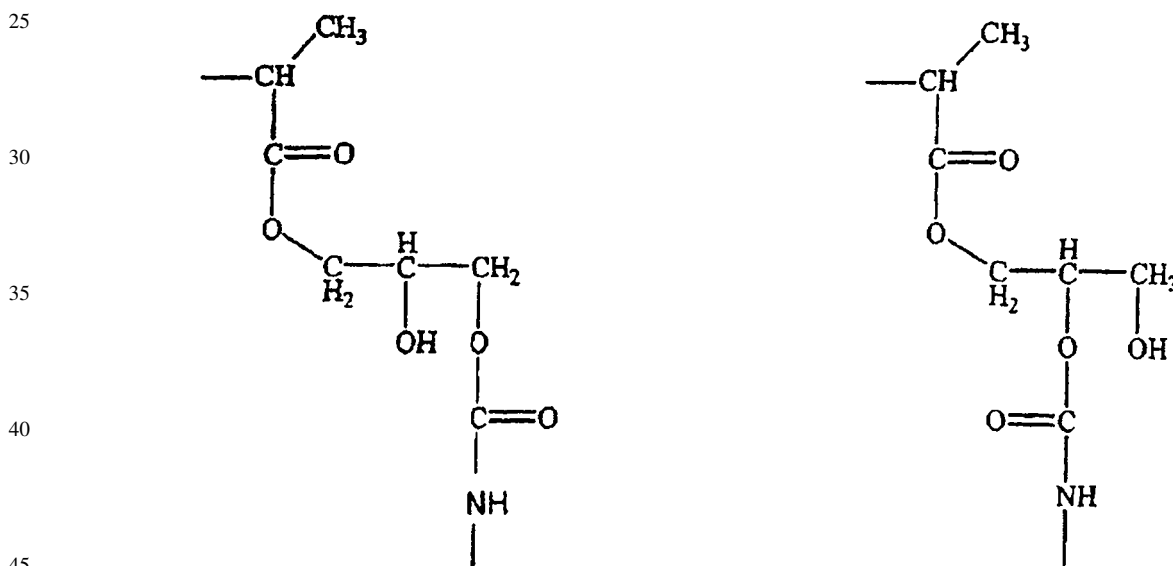
En una realización en la que el grupo funcional del primer bloque de copolímero es un grupo funcional carbonato, el reticulante dispersable en agua se define, además, como un compuesto alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> soluble en agua con un grupo funcional amino, NH<sub>2</sub>, reactivo frente al grupo funcional carbonato. Se entiende que el término soluble en agua pretende decir que en cada 100 ml de agua se disuelven aproximadamente 25 gramos de reticulante. El copolímero acuoso se combina con el reticulante para formar la composición de revestimiento de la presente invención. Cuando está presente el grupo funcional carbonato, el reticulante es preferentemente una di-, tri- u otra poliamina de bajo peso molecular y barata. Más específicamente, los compuestos alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> solubles en agua que tienen como mínimo un grupo funcional amino incluyen, sin limitarse a, hexametildiamina, triaminononano y mezclas de los mismos. El reticulante especialmente preferente con un grupo funcional carbonato es triaminononano, que tiene tres grupos funcionales amino. Con fines descriptivos triaminononano es el nombre químico común y 4-aminometil-1,8-octanodiamina es el nombre químico abreviado aceptado.

Con la adición del reticulante al copolímero, reacciona el grupo funcional amino del reticulante con el grupo funcional carbonato en el primer bloque del copolímero. En términos de la realización preferente, el primer bloque del copolímero incluye metacrilato de glicidilo carbonato modificado como componente monomérico, según se describe en la siguiente representación química.



20

Según se muestra esquemáticamente en la representación química anterior del metacrilato de glicidilo carbonato modificado de la realización preferente, los grupos funcionales amino,  $\text{NH}_2$ , del triaminononano reaccionan bien en (1) o bien en (2) para abrir el anillo y resultan en un enlace uretano primario o secundario ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ). Los enlaces uretano primarios y secundarios resultantes establecidos en la composición de revestimiento de la presente invención se muestran respectivamente en las siguientes representaciones químicas:



La reticulación resultante carbonato-amina que proporciona cada uno de los enlaces uretano arriba mostrados es ideal para la resistencia frente a ataques ácidos ambientales.

50

55

60

En una realización en la que el grupo funcional del primer bloque del copolímero es un grupo funcional carbamato, se define el reticulante dispersable en agua, además, como un aminoplástico dispersable en agua que reacciona con el grupo funcional carbamato. El aminoplástico es dispersable en agua. Se ha de partir de la base de que, para todos los componentes de la presente invención, la dispersabilidad en agua indica que el componente puede mezclarse con agua para producir una mezcla homogénea entre el componente y el agua sin que aparezca una separación de fases entre los dos componentes. En cuanto al reticulante, el reticulante puede mezclarse con agua para producir una mezcla homogénea de reticulante y agua sin que aparezca una separación de fases entre ambos componentes. El copolímero acuoso se combina con el reticulante para formar la composición de revestimiento de la presente invención. Más específicamente, se pueden añadir junto con el copolímero y el reticulante pequeñas cantidades de un surfactante aniónico de 0,1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento total, con el fin de garantizar la dispersabilidad del reticulante en agua. Preferentemente, se selecciona un surfactante basado en sulfonato como surfactante aniónico.

65

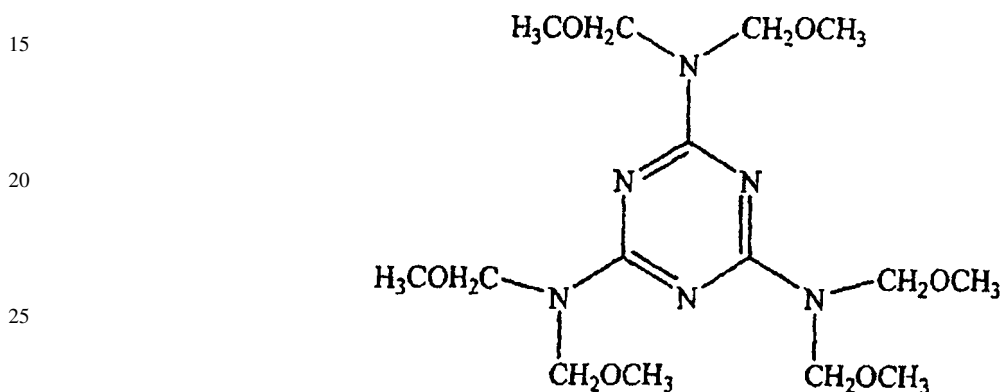
En esta realización, en la que el grupo funcional del primer bloque del copolímero es un grupo funcional carbamato, el reticulante se selecciona de entre el grupo consistente en aminoplásticos dispersables en agua, polímeros dispersables en agua con grupos acrilamida y polímeros dispersables en agua con grupos metilol o alcóximetilo y mezclas de los mismos. Se entiende que los aminoplásticos dispersables en agua incluyen resinas de urea y resinas formaldehído-melamina. Las resinas formaldehído-melamina de la realización preferente incluyen un grupo metilol,

## ES 2 286 490 T3

CH<sub>2</sub>OH, un grupo alcoximetilo o ambos. El grupo alcoximetilo tiene la fórmula general CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>, siendo R<sub>1</sub> una cadena alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Según es sabido por los especialistas de la técnica, los grupos metilol y alcoximetilo reaccionan con el grupo funcional carbamato.

5 Como posibles reticulantes se incluyen, sin limitarse a, resinas de formaldehído-melamina monoméricas y poliméricas, incluyendo ambas malminas parcial y totalmente alquiladas tales como melaminas metiladas, melaminas butiladas y melaminas metiladas/butiladas. Otros reticulantes que son resinas urea incluyen metilolureas, como las resinas formaldehído-urea, y alcoxiureas, como la resina formaldehído-urea butilada.

10 La realización preferente de la presente invención incluye hexametoximetilmelamina (HMMM). La HMMM puede obtenerse comercialmente de Monsanto como Resimene Amino Crosslinker Resins. La HMMM se muestra en la siguiente representación química:



30 Con la adición del reticulante al copolímero, los grupos alcoximetilo de la HMMM, específicamente el grupo CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, reaccionan con el grupo funcional carbamato del primer bloque del copolímero para establecer un enlace uretano (-NH-CO-O-) sin necesidad de un isocianato. El enlace uretano entre el copolímero y el reticulante procede de la reacción carbamato - melamina y es ideal para dar resistencia frente a ataques ácidos del entorno.

35 En una realización en la que el grupo funcional del primer bloque del copolímero es un grupo funcional hidroxilo, se define el reticulante dispersable en agua según se indica más arriba para la realización en la que el grupo funcional es un grupo funcional carbamato. Es decir, en esta realización el reticulante dispersable en agua se define también como un aminoplástico dispersable en agua que reacciona con el grupo funcional hidroxilo. El copolímero acuoso se combina con el reticulante para formar la composición de revestimiento de la presente invención. Más específicamente, junto con el copolímero y el reticulante se pueden añadir pequeñas cantidades de un surfactante aniónico, de 0,1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento total, con el fin de garantizar la dispersabilidad del reticulante en agua. Preferentemente se selecciona un surfactante basado en sulfonato como surfactante aniónico.

45 En esta realización en la que el grupo funcional del primer bloque del copolímero es un grupo funcional hidroxilo, el reticulante se selecciona de entre el grupo consistente en aminoplásticos dispersables en agua, polímeros dispersables en agua que tienen grupos acrilamida y polímeros dispersables en agua que tienen grupos metilol o alcoximetilo y mezclas de los mismos. Se entiende que los aminoplásticos dispersables en agua incluyen resinas de urea y resinas formaldehído-melamina. Las resinas formaldehído-melamina de la realización preferente incluyen bien un grupo metilol, CH<sub>2</sub>OH, o bien un grupo alcoximetilo o ambos. El grupo alcoximetilo tiene la fórmula general -CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>, siendo R<sub>1</sub> una cadena alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Según es sabido por los especialistas en la técnica, los grupos metilol y alcoximetilo reaccionan con el grupo funcional hidroxilo.

50 Como reticulantes posibles se incluyen, sin limitarse a, resinas formaldehído-melamina monoméricas y poliméricas, incluyendo ambas melaminas parcial y totalmente alquiladas, como melaminas metiladas, melaminas butiladas y melaminas metiladas/butiladas. Otros agentes reticulantes que son resinas de urea incluyen metilolureas, tales como resinas formaldehído-urea, y alcoxiureas, tal como resina formaldehído-urea butilada. La realización preferente de la presente invención incluye hexametoximetilmelamina (HMMM).

60 Con la adición del reticulante al copolímero, los grupos alcoximetilo de la HMMM, específicamente el -OCH<sub>3</sub> del grupo de CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, reaccionan con el átomo de hidrógeno del grupo funcional hidroxilo del primer bloque del copolímero, formando así metanol. El reticulante forma enlaces éter O-CH<sub>2</sub>-O. El alcance de la reticulación generalmente es pequeño debido a su ya muy elevado peso molecular de la resina. Esta resina reticulada debería presentar una gran resistencia al ataque ambiental.

65 Cuando en el copolímero aparece el tercer bloque, preferentemente se trata de un bloque funcional. Como bloque funcional, el tercer bloque también incluye monómeros que introducen grupos funcionales, como metacrilato de 2-

## ES 2 286 490 T3

hidroxietilo, para introducir el grupo funcional hidroxilo. En una realización de este tipo, el tercer bloque del copolímero también participaría en la reacción con el reticulante. Naturalmente, se entiende que el tercer bloque también puede ser un bloque no funcional sin limitar el alcance de la presente invención.

5 En conjunto, el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , de 5.000 a 5.000.000. Además, la composición de revestimiento de la presente invención tiene un contenido en no volátiles del 20 al 80%, preferentemente del 30 al 60 por ciento de no volátiles y un tamaño de partícula medio de inferior o igual a 200 nm.

10 Según se ha indicado anteriormente, la composición de revestimiento acuosa de la presente invención puede utilizarse para formar películas endurecidas en sistemas de capa base acuosos, en sistemas de capa transparente acuosos y en sistemas de imprimación acuosos. Sin embargo, solamente con fines descriptivos, la presente invención se describe en términos de una película endurecida de un sistema de imprimación acuoso. La película endurecida de la composición de revestimiento acuosa de la presente invención se prepara aplicando sobre el sustrato la composición de revestimiento basada en agua. Se entiende que el sustrato ya puede tener otros revestimientos aplicados sobre el mismo, por ejemplo un revestimiento electrodepositado. La composición de revestimiento acuosa puede pulverizarse sobre el sustrato por atomización con aire comprimido o aplicarse por pulverización en campana o por otro proceso equivalente. Una vez se haya aplicada sobre el sustrato, la composición de revestimiento se endurece para formar la película endurecida. Aunque la reticulación se puede desarrollar antes del paso de endurecimiento, el grupo funcional del primer bloque y el reticulante reaccionan por completo durante el paso de endurecimiento para formar la película endurecida de la composición de revestimiento acuosa que incluye el reticulante uretano. Preferentemente, la reacción entre el grupo funcional del primer bloque y el reticulante se desarrolla a una temperatura entre 100°C y 175°C, en especial a una temperatura entre 110°C y 130°C, durante 20 a 30 minutos. Según se describe más abajo con relación al sistema de pintura en capas, preferentemente se aplica una composición de capa base de color y una composición de capa transparente antes del endurecimiento de la composición de revestimiento acuosa, funcionando como un sistema de imprimación acuoso, para formar la película endurecida.

15 El objeto de la invención también incluye un sistema de pintura en capas que utiliza la composición de revestimiento acuosa. Este sistema de pintura en capas se aplica sobre el sustrato según un procedimiento húmedo-sobre-húmedo. Más específicamente, se aplica una primera capa sobre el sustrato. La primera capa incluye el producto de reacción del reticulante dispersable en agua y del copolímero dispersable en agua, tal como se ha descrito anteriormente con respecto a la composición de revestimiento acuosa. En esta realización del objeto de la invención, la primera capa actúa como un sistema de imprimación acuoso y preferentemente se aplica al sustrato ya electrorrevestido.

20 Sobre la primera capa se aplica entonces una segunda capa que incluye la composición de capa base coloreada compatible con la primera. Ejemplos de composiciones de capa base colorada compatibles con la primera capa, es decir con la composición de revestimiento acuosa de la presente invención, son los de los códigos E55NW038, E172KE170 y E174YE245.

25 E55NW038 es una capa base basada en disolventes Autumn Wood Metallic, E172KE170 es una capa base basada en disolventes Low Gloss Black y E174YE245 es una capa base basada en agua Cleveland Yellow, pueden obtenerse todas comercialmente de BASF Corporation, Southfield, Michigan. La segunda capa se aplica sobre la primera capa mientras que la primera todavía está húmeda. Es decir, la segunda capa se aplica sobre la primera capa sin que la primera se haya endurecido. Sin embargo, se entiende que se puede incluir un tiempo de secado instantáneo adecuado, posiblemente incluso un pre-endurecimiento a una temperatura ligeramente elevada antes de la aplicación de la segunda capa. Las composiciones de capa base coloreadas que son compatibles con la primera capa incluyen, sin limitarse a, sistemas de capa base acuosos y sistemas de capa base basados en disolventes, incluyendo sistemas de capa base basados en disolventes poliuretano, poliéster, acrílico y epóxido.

30 Sobre la segunda capa se aplica entonces una tercera capa que incluye la composición de capa transparente compatible con la segunda capa. Ejemplos de composiciones de capa transparente compatibles con la segunda capa, es decir con las composiciones de capa base coloreadas, son aquellas de los códigos E126CD020, E04CE002, E176CD05. E126CD020 es una capa transparente basada en disolvente Stainguard 6, E04CE002 es una capa transparente basada en disolvente High-Solids y E176CD051 es una capa transparente basada en disolvente Tinted Low Bake, las cuales se pueden obtener comercialmente de BASF Corporation, Southfield, Michigan. La tercera capa se aplica sobre la segunda capa mientras que la segunda capa está todavía húmeda. Es decir, la tercera capa se aplica sobre la segunda capa sin endurecimiento de la segunda capa. Sin embargo, se entiende que antes de la aplicación de la tercera capa se puede incorporar un tiempo de secado rápido adecuado, posiblemente incluso un pre-endurecimiento a una temperatura ligeramente elevada. Las composiciones de capa transparente que son compatibles con la segunda capa incluyen, sin limitarse a, sistemas de capa transparente acuosos y sistemas de capa transparente basados en disolventes, incluyendo sistemas de capa transparente basados en disolvente silano, poliéster, acrílico, epóxido y poliuretano.

35 Se entiende que todas las representaciones químicas precedentes son meras representaciones químicas bidimensionales y que su estructura puede ser diferente a la indicada.

40 La invención se describe además en los siguientes ejemplos. Los ejemplos tienen únicamente fines ilustrativos y no limitan de ninguna forma el alcance de la invención según se describe y reivindica.

## ES 2 286 490 T3

### Ejemplo 1

En un reactor se colocaron 350,4 g de agua destilada y se calentaron hasta alcanzar 80°C. Se preparó una primera mezcla mezclando 175,4 g de glicidil metacril carbonato, 122,6 g de metacrilato de metilo y 10 g  $\alpha,\alpha$ -difenetileno. Se preparó una segunda mezcla con 64,1 g de hidróxido de amonio (solución al 25%), 35 g de agua destilada y 15 g de persulfato de amonio. En el momento cero se inició la primera mezcla en el reactor. Después de 5 minutos se inició la segunda mezcla. Cualquier formación de espuma producida se controló mediante refrigeración a 70°C y por dilución de la mezcla de reacción (con aproximadamente 50 g de agua y 20 g de hidróxido de amonio al 25%). Después de completar la adición de las mezclas primera y segunda en aproximadamente 6:30 horas, se añadieron 200 g de agua. El producto de reacción tenía un contenido en no volátiles del 29,5%. El contenido teórico de sólidos era del 31%. Por IR se confirmó que todos los grupos carbonato se habían transformado en grupos carbamato.

En un reactor se añadieron 90 g del producto de reacción arriba obtenido y 500 g de agua destilada y se calentaron a 90°C. Se preparó una mezcla con 138,8 g de metacrilato de butilo, 79 g de estireno, 80 g de metacrilato de hidroxietilo y 175 g de metacrilato de etilhexilo. Se dosificó la mezcla de monómeros al reactor en el transcurso de 6:20 - 7 horas. Después de la adición, se añadieron 200 g de agua destilada al reactor y se mantuvo la mezcla a 98°C durante otras tres horas. La finalización de la reacción se controló comprobando la cantidad de monómeros por medio de una cromatografía de gas (CG) y midiendo los sólidos. Después de 3 horas la CG mostró que más del 95% de los monómeros se habían transformado, pero la resina formó rápidamente una película, resultando en un contenido medido de sólidos inferior en solución. Se añadieron aproximadamente 20 ml de una disolución de persulfato de amonio (al 1%) para convertir los monómeros restantes.

Se filtró el producto de reacción y se aplicó sobre una placa de vidrio. Se formó una película transparente dura después de 6 minutos a temperatura ambiente. La película se sometió a pasadas dobles con metil etil cetona de acuerdo con ASTM D5402. La película resistió cinco veces la operación de frotado, demostrando su no durabilidad.

Se mezclaron 14 g del producto de reacción, 10 g de agua y 1 g de un reticulante de melamina. La composición tenía un color blanco azulado. La composición se aplicó sobre una placa de vidrio y se dejó secar al aire a temperatura ambiente. Después se endureció la película a 110°C (230°F) durante 30 minutos. La película se sometió a dobles pasadas con metil etil cetona. La película resistió más de 100 frotados dobles.

### Ejemplo 2

En un reactor se añadieron 350,4 g de agua destilada y se calentaron a 80°C. Se preparó una primera mezcla de 150 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 122,6 g de metacrilato de metilo, 144 g de metacrilato de n-butilo y 10 g de  $\alpha,\alpha$ -difenetileno. Se preparó una segunda mezcla con 35 g de agua destilada y 15 g de persulfato de amonio. En el momento cero, se inició la primera mezcla en el reactor. Después de 5 minutos se inició la segunda mezcla. Después de completar las adiciones de las mezclas primera y segunda en el transcurso de aproximadamente 6:30 horas, se añadieron 300 g de agua. El producto de reacción tenía un contenido en no volátiles del 39,5%. El contenido de sólidos teórico era del 39,6%.

En un reactor se añadieron 90 g del producto de reacción arriba obtenido y 500 g de agua destilada y se calentaron a 90°C. Se preparó una mezcla con 138,8 g de metacrilato de butilo, 79 g de estireno, 80 g de metacrilato de hidroxietilo y 175 g de metacrilato de etilhexilo. La mezcla de monómeros se dosificó al reactor en el transcurso de 6:20 - 7 horas. Después de la adición, se añadieron 200 g de agua destilada al reactor y se mantuvo la mezcla durante otras tres horas a 90°C. La finalización de la reacción se controló comprobando la cantidad de monómeros por cromatografía de gas (CG) y midiendo los sólidos. Después de 3 horas, la CG mostró que más del 95% de los monómeros se había transformado, pero la resina formó rápidamente una película, lo que resultó en un contenido medido de sólidos inferior en solución. Se añadieron aproximadamente 20 ml de una disolución (al 1%) de persulfato de amonio para convertir los monómeros restantes.

Se filtró el producto de reacción y se aplicó sobre una placa de vidrio. Después de 6 minutos a temperatura ambiente se formó una película clara y dura. Se sometió la película a pasadas dobles con metil etil cetona (ASTM D 5402). La película resistió a 5 frotados, demostrando su no durabilidad.

Se mezclaron 14 g del producto de reacción, 10 g de agua y 1 g de un reticulante de melamina. La composición tenía un color blanco azulado. La composición se aplicó sobre una placa de vidrio y se dejó secar al aire a temperatura ambiente. Después se endureció la película a 110°C (230°F) durante 30 minutos. Se sometió la película a dobles pasadas con metil etil cetona. La película resistió más de 150 frotados dobles.

65

## REIVINDICACIONES

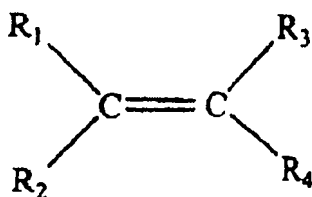
1. Composición de revestimiento endurecible basada en agua que comprende el producto de reacción de:

A. un copolímero que comprende un producto de polimerización por radicales libres de:

i. un primer bloque que comprende un producto de reacción de:

a. múltiples monómeros etilénicamente insaturados, y

b. un monómero de hidrocarburo vinil aromático de fórmula general:



en la que los grupos, cada uno independiente de los otros, son átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o sin sustituir, con la condición de que como mínimo dos de las variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  sean al menos uno de entre grupos arilalquilo no sustituidos, arilcicloalquilo no sustituido, arilo sustituido, arilalquilo sustituido o arilcicloalquilo sustituido, y mezclas de los mismos,

donde como mínimo un monómero de entre los múltiples monómeros etilénicamente insaturados incluye un grupo funcional que puede reaccionar con un reticulante dispersable en agua, y como mínimo un monómero de los múltiples monómeros etilénicamente insaturados está presente en una cantidad tal que puede convertir el copolímero en dispersable en agua, y

ii. un segundo bloque que comprende un producto de reacción de como mínimo un monómero etilénicamente insaturado en el que al menos una parte del mismo es no funcional, y

B. un agente reticulante dispersable en agua y donde el copolímero está libre de estructuras salificadas.

2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el monómero que incluye el grupo funcional que convierte el copolímero en dispersable en agua está presente en el primer bloque en una cantidad que constituye al menos el 30% en peso basado en el contenido de sólidos.

3. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el monómero que incluye el grupo funcional que convierte el copolímero en dispersable en agua está presente en el primer bloque en una cantidad desde aproximadamente un 40 hasta aproximadamente un 80% en peso, con respecto al contenido en sólidos.

4. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el grupo funcional que puede reaccionar con el reticulante se selecciona de entre el grupo consistente en grupos funcionales carbonato, grupos funcionales hidroxilo y mezclas de los mismos.

5. Composición de revestimiento según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el grupo funcional que puede reaccionar con el reticulante es un grupo funcional carbonato.

6. Composición de revestimiento según la reivindicación 5, **caracterizada** porque el grupo funcional carbonato que puede reaccionar con el reticulante se transforma en un grupo funcional carbamato.

7. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el grupo funcional que puede reaccionar con el reticulante es un grupo funcional hidroxilo.

8. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el monómero que incluye el grupo funcional que puede reaccionar con el reticulante está presente en el primer bloque en una cantidad de como mínimo aproximadamente un 30% en peso con respecto al contenido en sólidos.

9. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el monómero que incluye el grupo funcional que puede reaccionar con el reticulante está presente en el primer bloque en una cantidad de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 80% en peso con respecto al contenido en sólidos.

10. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque los múltiples monómeros etilénicamente insaturados se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilatos alifáticos, metacrilatos alifáticos, acrilatos cicloalifáticos, metacrilatos cicloalifáticos, ácidos alquilacrílicos y mezclas de los mismos, conteniendo cada uno de los compuestos hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo.

11. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, **caracterizada** porque los acrilatos alifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo y mezclas de los mismos y, porque los metacrilatos alifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilatos de alquilo, metacrilatos de hidroxialquilo y mezclas de los mismos.

12. Composición de revestimiento según la reivindicación 11, **caracterizada** porque los acrilatos de alquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo y mezclas de los mismos, y porque los metacrilatos de alquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de laurilo y mezclas de los mismos.

13. Composición de revestimiento según la reivindicación 11, **caracterizada** porque los acrilatos de hidroxialquilo tienen la fórmula general  $R-OC(O)C(H):CH_2$  siendo R un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y como mínimo un grupo hidroxilo, y porque los metacrilatos de hidroxialquilo tienen la fórmula general  $R-OC(O)C(CH_3):CH_2$ , siendo R un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y como mínimo un grupo hidroxilo.

14. Composición de revestimiento según la reivindicación 10 ó 13 **caracterizada** porque los acrilatos de hidroxialquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos, y porque los metacrilatos de hidroxialquilo se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo y mezclas de los mismos.

15. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, **caracterizada** porque los acrilatos cicloalifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en acrilato de ciclohexilo, acrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismos, y porque los metacrilatos cicloalifáticos se seleccionan de entre el grupo consistente en metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo carbonato modificado y mezclas de los mismos.

16. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, **caracterizada** porque los ácidos alquilacrílicos se seleccionan de entre el grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico y mezclas de los mismos.

17. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** porque el primer bloque está presente en una cantidad de 5 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento.

18. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada** porque el segundo bloque está presente en una cantidad de 20 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de revestimiento.

19. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizada** porque como mínimo un monómero etilénicamente insaturado del segundo bloque es no funcional y comprende un compuesto alquilo de 2 a 20 átomos en la parte alquilo y porque contiene grupos no funcionales que puedan reaccionar con el agente reticulante.

20. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizada** porque como mínimo un monómero etilénicamente insaturado del segundo bloque es no funcional y se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y mezclas de los mismos.

21. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizada** porque el primer bloque tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 20.000.

22. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizada** porque el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 5.000.000.

23. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizada** porque el copolímero basado en agua comprende además un tercer bloque que es un bloque no funcional o un bloque funcional, incluyendo el bloque monómeros que introducen los grupos funcionales y por ello el bloque funcional participa en la reacción con el agente reticulante.

## ES 2 286 490 T3

24. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada** porque el reticulante dispersable en agua se selecciona de entre el grupo consistente en aminoplásticos dispersables en agua, polímeros dispersables en agua que contienen un grupo acrilamida, polímeros dispersables en agua que contienen un grupo alcoximetilo o metilol, compuestos alquilo  $C_2$  a  $C_{20}$  solubles en agua que contienen un grupo funcional amino y mezclas de los mismos.

25. Sistema de pintura en capas que comprende:

A. Una primera capa aplicada sobre el sustrato, **caracterizada** porque la primera capa comprende una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24;

B. una segunda capa aplicada sobre la primera capa, comprendiendo la segunda capa una composición de capa base coloreada compatible con la primera capa, y

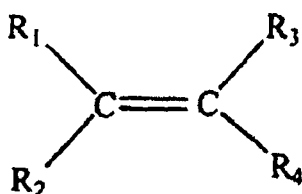
C. una tercera capa aplicada sobre la segunda capa, comprendiendo la tercera capa una composición de capa transparente compatible con la segunda capa.

26. Método para preparar una composición de revestimiento endurecible basada en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, que comprende:

A. La formación de un primer bloque de un copolímero que comprende la polimerización de:

a. múltiples monómeros etilénicamente insaturados y

b. un monómero de hidrocarburo vinil aromático de fórmula general



en la que los grupos son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  sean al menos uno de entre un grupo arilalquilo no sustituido, arilcicloalquilo no sustituido, arilo sustituido, arilalquilo sustituido o arilcicloalquilo sustituido o una mezcla de los mismos,

donde como mínimo un monómero de entre los múltiples monómeros etilénicamente insaturados incluye un grupo funcional que puede reaccionar con un agente reticulante dispersable en agua, y como mínimo un monómero de los múltiples monómeros etilénicamente insaturados está presente en una cantidad tal que puede convertir el copolímero en dispersable en agua;

B. la polimerización de un segundo bloque, que incluye como mínimo un monómero etilénicamente insaturado donde al menos una parte del mismo es no funcional, con el primer bloque, para obtener el copolímero basado en agua y

C. la combinación del copolímero basado en agua con el agente reticulante dispersable en agua para preparar la composición de revestimiento basada en agua.

**caracterizado** porque no se añade ningún agente neutralizante a la composición para hacer que el copolímero sea soluble en agua.

27. Método que comprende:

A. Aplicar sobre un sustrato la composición de revestimiento basada en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 y

B. endurecer la composición de revestimiento basada en agua para formar una película endurecida.