

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 435**

51 Int. Cl.:

B05D 3/02 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2013** **PCT/US2013/024701**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013** **WO13119524**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013** **E 13747221 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 2812128**

54 Título: **Polímeros en emulsión multifásica en forma de un aglutinante de látex polimérico, una composición de recubrimiento de látex y un método para obtener un aglutinante de látex polimérico**

30 Prioridad:

10.02.2012 US 201261597455 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2024

73 Titular/es:

ARKEMA, INC. (100.0%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US

72 Inventor/es:

WU, WENJUN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 987 435 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

Polímeros en emulsión multifásica en forma de un aglutinante de látex polimérico, una composición de recubrimiento de látex y un método para obtener un aglutinante de látex polimérico

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un polímero en emulsión multifásico en forma de un aglutinante de látex polimérico para composiciones de recubrimiento acuosas que están libres o sustancialmente libres de disolventes orgánicos y compuestos orgánicos volátiles y que tienen excelente resistencia al bloqueo, estabilidad frente a la congelación-descongelación y coalescencia a baja temperatura, así como a métodos de preparación de dichas composiciones de recubrimiento acuosas que contienen poco o ningún disolvente orgánico.

Antecedentes de la invención

- 10 Los componentes principales de las composiciones de recubrimiento acuosas, tales como pinturas de látex, son aglutinante y agua, además del pigmento. El aglutinante es un polímero, en forma de partículas de látex, que forma una película polimérica después del secado y determina el mecanismo de formación de película dependiendo de su química. El agua está presente como consecuencia del proceso de polimerización en emulsión usado en la
15 preparación del aglutinante, y proporciona liquidez y capacidad de extensión.

- Las pinturas de látex con base de agua deben tener propiedades formadoras de película a las temperaturas de secado de la pintura, por lo tanto, la temperatura de transición vítrea, T_g, debe ser muy baja (es decir, temperatura mínima de formación de película). Sin embargo, una T_g baja es desventajosa a largo plazo porque la pintura no adquiriría sus propiedades de dureza y protección y seguiría pegajosa y tendería a tener una mala resistencia al bloqueo. Esto
20 requiere que el polímero tenga una baja temperatura de transición vítrea, T_g, durante su curado y una T_g más alta en su vida útil de funcionamiento. Se pueden usar diferentes métodos para lograr esto, pero el uso de disolventes coalescentes es el método más popular. En general, se usa un disolvente coalescente para disminuir temporalmente la temperatura de transición vítrea, T_g, y ayuda a la formación de película. Una vez que se evapora el disolvente coalescente, la T_g aumenta, lo que da como resultado un recubrimiento continuo de pintura de látex. Los disolventes
25 coalescentes, sin embargo, son el contribuyente más significativo a los compuestos orgánicos volátiles (COV) en los recubrimientos con base de agua. Aunque el contenido de COV de las pinturas de látex es usualmente menor que el de las pinturas con base de disolvente, hay una presión creciente para reducir más el contenido de COV.

- Además de los disolventes coalescentes, también se incluyen aditivos de congelación/descongelación en las composiciones de recubrimiento para mejorar el rendimiento de congelación/descongelación de las composiciones de
30 recubrimiento. Los aditivos convencionales de congelación/descongelación que se usan junto con los disolventes coalescentes volátiles incluyen compuestos de peso molecular relativamente bajo, tales como alcoholes, glicoles y similares. Los aditivos convencionales de congelación/descongelación, como los disolventes coalescentes volátiles, también se clasifican como COV que son perjudiciales para el medio ambiente.

- Como tal, existe una demanda de composiciones de recubrimiento acuosas que puedan formularse con niveles de
35 cero a bajos de aditivos volátiles de congelación-descongelación y disolventes coalescentes, y que sean capaces de mantener una excelente resistencia al bloqueo, estabilidad de congelación-descongelación y coalescencia a baja temperatura simultáneamente.

- El documento US2005/0027079A1 describe un polímero en emulsión acuosa multietapa formado por polimerización por radicales libres en al menos dos etapas de, en cada etapa, al menos un monómero acrílico no iónico etilénicamente insaturado, teniendo los polímeros en cada etapa una T_g que difiere en al menos 10 °C, con la polimerización
40 efectuada en presencia de 0,01 a 1,0 % en p/p del polímero en etapa seca, hidroperóxido de t-alquilo, peróxido de t-alquilo o peréster de t-alquilo estando dicho alquilo en al menos C5, un método para preparar dicho polímero multifásico, una composición de recubrimiento acuosa que comprende dicho polímero y un método para tratar un sustrato con dicha composición de recubrimiento.

Compendio de la invención

La presente invención es como se define en las reivindicaciones.

- La presente invención se refiere a un polímero en emulsión multifásico en forma de un aglutinante de látex polimérico que contiene, además del polímero en emulsión multifásico en forma de partículas de látex estabilizadas, agua y emulsionante, que es ventajoso para su uso en la formulación de composiciones de recubrimiento acuosas que
50 contienen poco o ningún disolvente orgánico y, por tanto, pueden tener un contenido de COV ventajosamente bajo.

- El polímero multifásico del aglutinante de látex polimérico de la presente invención incluye al menos una fase polimérica blanda (a la que algunas veces se hace referencia en la presente memoria como una "fase blanda") y al menos una fase polimérica dura (a la que algunas veces se hace referencia en la presente memoria como una "fase dura"). El polímero en emulsión multifásico puede prepararse mediante una polimerización en emulsión multietapa. La
55 al menos una fase polimérica dura comprende un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea

en un intervalo de 10 °C a 100 °C que es más de 50 °C más alta que la del al menos un polímero de fase blanda. La al menos una fase polimérica dura se forma como un polímero de primera etapa y la al menos una fase polimérica blanda se polimeriza posteriormente en presencia del polímero de primera etapa. La al menos una fase polimérica dura incluye un copolímero de al menos un monómero de ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado.

5

En un aspecto particular, el polímero en emulsión multifásico del aglutinante de látex polimérico comprende:

al menos una fase polimérica blanda compuesta por un polímero de fase blanda que es un copolímero de (met)acrilatos de alquilo C1-C4 que tiene una Tg de -70 °C a 0 °C y al menos una fase polimérica dura compuesta por un polímero de fase dura y preparada mediante una polimerización en emulsión multietapa,

10 en donde el polímero de fase dura tiene una temperatura de transición vítrea de 10 °C a 100 °C que es más de 50 °C más alta que la del polímero de fase blanda y representa al menos el 25 % del peso total del polímero de emulsión multifásico,

la al menos una fase polimérica duro se forma como un polímero de primera etapa y la al menos una fase polimérica blando se polimeriza posteriormente en presencia del polímero de primera etapa, y

15 el polímero de fase dura es un copolímero de ácido metacrílico, uno o más (met)acrilatos de alquilo C1-C4, y al menos un monómero de adhesión en húmedo. Un aglutinante de látex polimérico que contiene el polímero en emulsión multifásico puede tener una temperatura de formación de película mínima (MFFT) de menos de 15 °C, más preferiblemente menos de 12 °C.

20 La presente invención también proporciona un método para preparar un aglutinante de látex polimérico para composiciones de recubrimiento acuosas que contienen poco o ningún disolvente orgánico. El procedimiento comprende:

(a) copolimerizar una emulsión acuosa de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un monómero de ácido carboxílico para formar un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 10 °C a 100 °C; y

25 (b) polimerizar uno o más monómeros adicionales en presencia del polímero de fase dura para formar un polímero de fase blanda;

en donde la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura es más de 50 °C más alta que la del al menos un polímero de fase blanda.

30 La invención también proporciona un aglutinante de látex polimérico útil en una composición de recubrimiento de látex de COV cero o bajo, que comprende el polímero de emulsión multifásico mencionado anteriormente en forma de partículas de látex, agua y al menos un emulsionante. La invención también proporciona una composición de recubrimiento de látex que comprende el aglutinante de látex polimérico y al menos un pigmento.

Descripción detallada de la invención

35 Los polímeros de emulsión multifásicos del aglutinante de látex polimérico para composiciones de recubrimiento acuosas que contienen poco o ningún disolvente orgánico, según la presente invención, pueden caracterizarse como polímeros que tienen al menos una fase (dominio) polimérica blanda (baja Tg) y al menos una fase (dominio) polimérica dura (alta Tg), que pueden prepararse mediante una polimerización en emulsión multietapa en donde se producen polimerizaciones en etapas posteriores en presencia de los polímeros de la primera etapa y sucesivas. La polimerización en emulsión es una polimerización por radicales libres realizada en un sistema de reacción heterogéneo, produciendo partículas poliméricas sólidas submicrométricas dispersadas en un medio acuoso.

40 Como se mide por métodos calorimétricos de barrido diferencial estándar, el polímero de fase dura de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea Tg, que varía de 10 °C a 100 °C (o, en otras realizaciones, de 10 °C a 90 °C o 20 °C a 100 °C) que es más de 50 °C más alta que la de la fase polimérica blanda. La fase polimérica blanda tiene una Tg en el intervalo de 0 a -70 °C o de -5 a -55 °C. En una realización de la invención, la diferencia en los valores de Tg de las fases poliméricas duras y blandas estará dentro del intervalo de 50 a 110 °C. Todos los valores e intervalos de Tg son inclusivos. El aglutinante de látex polimérico exhibe una temperatura mínima de formación de película (MFFT) de menos de 15 °C o menos de 12 °C. La MFFT se puede analizar en una barra de gradiente de temperatura rectangular. La MFFT se determina en el punto donde el látex forma una película seca clara y sin grietas. La temperatura se midió mediante un termopar de mano colocado sobre la película seca. La fase polimérica blanda está presente como fase interna de las partículas poliméricas en emulsión multietapa y la fase polimérica dura está presente como fase externa de las partículas poliméricas en emulsión multietapa.

50 La fase polimérica dura y la fase polimérica blanda de la presente invención pueden prepararse usando monómeros en combinaciones tales como para satisfacer los valores de Tg y MFFT anteriores. Es apropiado, sin embargo, seleccionar monómeros que se van a usar de tal manera que hagan que la diferencia del valor de Tg entre las fases

poliméricas dura y blanda sea mayor de 50 °C, y proporcionar un aglutinante de látex polimérico que incluya partículas de emulsión de estructura de fase diferente, en donde el valor de Tg más bajo de cualquier polímero presente es menor que un valor de Tg más bajo de un polímero obtenido polimerizando por emulsión uniformemente monómeros totales para los polímeros de fase dura y blanda en una etapa.

- 5 El polímero en emulsión multifásico del aglutinante de látex polimérico de la presente invención incluye una o más fases poliméricas duras y una o más fases poliméricas blandas preparadas mediante una polimerización en emulsión multietapa. La fase polimérica dura se forma como un polímero de primera etapa y el monómero o mezcla de monómeros usados para formar la fase polimérica blanda se polimeriza posteriormente en presencia del polímero de primera etapa.
- 10 La fase polimérica dura representa del 25 % al 35 % en peso del polímero total presente en las partículas poliméricas en emulsión multifásica. La fase polimérica blanda representa del 65 % al 75 % en peso del polímero total presente en las partículas poliméricas en emulsión multifásica. Todos los porcentajes en peso, incluyendo los intervalos, son inclusivos. El total del % en peso del polímero de fase blanda y el % en peso del polímero de fase dura es 100 %.
- 15 La fase polimérica dura comprende un copolímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico y al menos un monómero adicional que es un monómero que contiene vinilo o (met)acrílico u otro tipo de monómero polimerizable etilénicamente insaturado. El polímero de fase blanda puede prepararse como un homopolímero o como un copolímero a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros que contienen vinilo o (met)acrílico. La elección particular de monómeros para cualquier fase dependerá, entre otras consideraciones, del valor de Tg deseado para la fase. Las temperaturas de transición vítrea, Tg, de las fases poliméricas se pueden
- 20 calcular usando la ecuación de Fox:

$$1/Tg(\text{polímero}) = W(a)/Tg(a) + W(b)/Tg(b) + \dots,$$

- en donde W(a) y W(b) son las fracciones en peso de comonómeros (a) y (b) y Tg(a) y Tg(b) son las temperaturas de transición vítrea para los homopolímeros (a) y (b), respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea para diversos homopolímeros están disponibles en muchas fuentes bibliográficas, que incluyen J. Brandup y E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, págs. 139-192 (1975).
- 25

- Los ejemplos adecuados de monómeros etilénicamente insaturados incluyen monómeros que contienen vinilo y (met)acrílicos tales como los ésteres alquílicos (en particular, los ésteres alquílicos C1-C18, donde el grupo alquilo es lineal o ramificado) de ácido acrílico y metacrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de *n*-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo y (met)acrilato de estearilo; ésteres alquílicos sustituidos con halógeno e hidroxilo de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de α -cloroetilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales y ramificados que tienen de 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, 2-etilhexilacrilato de vinilo, isononanoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, versatato de vinilo; estireno y derivados de estireno, tales como alfa-metilestireno, 2-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,5-dicloroestireno y 4-metoxiestireno; así como ácidos carboxílicos insaturados polimerizables tales como ácidos monocarboxílicos C3-C6 insaturados, por ejemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico y ácido crotonico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 insaturados tales como mono-metilmaleato y mono-etilmaleato, y ácidos dicarboxílicos C4-C6 insaturados, tales como ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico. Otros ejemplos de monómeros adecuados incluyen (met)acrilonitrilo; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de ciclohexilo; ésteres de arilo y alcarilo de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de fenilo; monómeros que contienen restos acetoacetato tales como (met)acrilato de 2-acetoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2-cianoacetoxietilo, (met)acrilato de 3-cianoacetoxipropilo, (met)acrilato de 4-cianoacetoxibutilo, (met)acrilamida de N-(2-acetoacetoxietilo), acetoacetato de alilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo y acetoacetato de vinilo; monómeros que contienen grupos amida tales como (met)acrilamida, diacetona acrilamida y maleinamida; monómeros que contienen grupos epoxi tales como (met)acrilato de glicidilo y éter alilglicidílico; cloruro de vinilo; olefinas tales como etileno; dienos tales como butadieno y similares.
- 30
- 35
- 40
- 45

- Como se describe anteriormente, estos monómeros se pueden usar en una combinación tal como para proporcionar un polímero en emulsión multifásico en donde la fase polimérica blanda tiene un valor de Tg más de 50 °C menor que el de la fase polimérica dura y un látex del polímero en emulsión multifásico tiene un valor de MFFT de menos de 15 °C o menos de 12 °C.
- 50

- Uno o más de los monómeros mencionados anteriormente pueden copolimerizarse con uno o más monómeros de ácido carboxílico en una combinación tal como para proporcionar que la fase polimérica dura tenga un valor de Tg de 10 a 100 °C y más de 50 °C más alto que el de la fase polimérica blanda.
- 55

Ejemplos de monómeros de ácido carboxílico adecuados útiles en la presente invención son los ácidos monocarboxílicos C3-C6, tales como ácido metacrílico, ácido acrílico y ácido crotonico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 tales como mono-metilmaleato y mono-etilmaleato, y ácidos dicarboxílicos C4-C6, tales como

ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico. También se pueden usar otros monómeros etilénicamente insaturados que llevan uno o más grupos de ácido carboxílico por molécula y que pueden polimerizarse en emulsión. Normalmente, el polímero de fase dura contiene al menos 0,5 % en peso de monómero de ácido carboxílico. Por ejemplo, el contenido de monómero de ácido carboxílico del polímero de fase dura puede ser de 1 a 12 % en peso o de 2 a 10 % en peso.

- 5 El monómero de ácido carboxílico puede neutralizarse con un agente neutralizante tal como amoníaco, dimetiletanolamina o trietanolamina o puede estar presente en forma de ácido libre. De manera similar, el polímero de fase blanda que se produce a partir del mismo puede contener grupos funcionales de ácido carboxílico colgantes de la cadena principal del polímero que están en forma de ácido libre y/o sal (neutralizada).

- 10 Con el fin de mejorar la adhesión en húmedo de la composición de recubrimiento acuosa (látex) final, uno u otro, o tanto los polímeros de fase blanda como dura pueden comprender un monómero de adhesión en húmedo, o una combinación de monómeros de adhesión en húmedo. Estos monómeros son bien conocidos en la técnica e incluyen monómeros etilénicamente insaturados, funcionalizados con amino, urea y ureido, polimerizables, tales como acrilato y metacrilato de aminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil-1-acrilato y metacrilato, acrilato y metacrilato de 2-N-morfolinoetilo, acrilato y metacrilato de 2-N-piperidinoetilo, N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida y metacrilamida, N-(3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil)acrilamida y metacrilamida, N-dimetilaminometilacrilamida y metacrilamida, N-dimetilaminometilacrilamida y metacrilamida, N-(4-morfolino-
15 metil)acrilamida y metacrilamida, vinilimidazol, vinilpirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil)etilenurea, N-(2-metacrililoilacetamidoetil)-N,N'-etilenurea, alilalquiletilenurea, N-metacrilamidometilurea, N-metacrililoilurea, N-[3-(1,3-diazaciclohexan)-2-on-propil]metacrilamida, metacrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, metacrilato de 2-(1-imidazolidin-2-on)etilo, N-(metacrilamido)etiletilenurea (Sipomer® WAM II, Rhodia) y monómero de adhesión en húmedo de alilureido (Sipomer® WAM, Rhodia). Los monómeros de adhesión en húmedo pueden estar presentes, por ejemplo, en el polímero de fase blanda o dura en una cantidad de 1 % a 15,0 % en peso del polímero total.

- 25 Para reducir la mezcla entre las dos fases poliméricas y mejorar la resistencia al bloqueo de las formulaciones de pintura, uno o ambos polímeros que constituyen las fases pueden comprender un bajo nivel de un monómero reticulante multifuncional que tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono polimerizables por molécula, tal como acrilato o metacrilato de vinilo o alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, acrilatos y metacrilatos multifuncionales (es decir, compuestos que contienen dos o más grupos funcionales (met)acrilato por molécula) y metilen-bis-acrilamida. El monómero multifuncional puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de 0,01 % a 5 % en peso del polímero total.

- 30 Cuando uno o ambos polímeros que constituyen las fases comprenden uno o más monómeros que contienen carbonilo (tales como un monómero que lleva una funcionalidad acetoacetato), las reacciones de reticulación que implican estos monómeros pueden lograrse añadiendo agentes o compuestos de reticulación reactivos con carbonilo al polímero. Los ejemplos de compuestos reactivos con carbonilo incluyen aminas polifuncionales, hidrazina, alquil-dihidrazinas, éteres de alquilen-dioxima y dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos.

- 35 En una realización de la presente invención, el copolímero presente en la fase polimérica dura es un copolímero de uno o más (met)acrilatos de alquilo (por ejemplo, una mezcla de acrilato de butilo (BA) y metacrilato de metilo (MMA)), ácido metacrílico (MAA) y un monómero de adhesión en húmedo tal como metacrilato de hidroxietiletilenurea (HEEUUMA), seleccionándose las proporciones relativas para proporcionar una temperatura de transición vítrea Tg dentro del intervalo de 10 °C a 100 °C que es más de 50 °C mayor que la Tg de la fase polimérica blanda y una MFFT
40 (para un látex acuoso del polímero de emulsión multifásico) de menos de 15 °C o menos de 12 °C. Por ejemplo, el copolímero puede ser un copolímero de 10-30 % en peso de acrilato de butilo, 60-80 % en peso de metacrilato de metilo, 2-10 % en peso de ácido metacrílico y 4-12 % en peso de monómero de adhesión en húmedo, igualando el total a 100 %.

- 45 En otra realización, el polímero presente en la fase blanda es un copolímero de acrilato de butilo y metacrilato de metilo, seleccionándose las proporciones relativas de estos monómeros para proporcionar una Tg de menos de 0 °C. Por ejemplo, el copolímero puede ser un copolímero de 20-70 % en peso de acrilato de butilo y 30-80 % en peso de metacrilato de metilo, igualándose el total al 100 %.

- 50 En otra realización más, el polímero de fase blanda está sustancialmente libre (por ejemplo, contiene menos del 0,1 % en peso) o está completamente libre de cualquier monómero que contenga oxialquileo, tales como (met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos de polipropilenglicol, y éteres y ésteres de fosfato de los mismos.

A veces se usan agentes de transferencia de cadena que incluyen mercaptanos, polimercaptanos, alcoholes y compuestos halogenados en la mezcla de polimerización con el fin de moderar el peso molecular del polímero. Los agentes de transferencia de cadena pueden usarse en cualquier etapa de la polimerización multitapa.

- 55 Normalmente, el polímero en emulsión multifásico se obtiene en forma de partículas finas. El tamaño de las partículas poliméricas en emulsión multifásica puede variar. Sin embargo, en diversas realizaciones deseables de la presente invención, las partículas tienen un diámetro medio de menos de 200 nm, o menos de 175 nm, o menos de 150 nm, o menos de 100 nm. Los monómeros para la fase polimérica dura se polimerizan en emulsión hasta un tamaño de partícula media de (por ejemplo) 25-150 nm, después de lo cual la carga de monómero para la fase polimérica blanda

se introduce en el medio de polimerización y se polimeriza en presencia de partículas de la primera fase polimérica hasta el tamaño de partícula final media deseado, por ejemplo, menos de 200 nm o menos de 100 nm. En una realización deseable de la presente invención, los monómeros usados para preparar el polímero de fase dura se polimerizan primero, seguido de la polimerización del monómero o monómeros que se van a incorporar en el polímero de fase blanda. Como es bien conocido en la técnica, el control del tamaño de partícula del látex puede conseguirse mediante una variedad de técnicas, cualquiera de las cuales puede aplicarse a la polimerización multietapa de esta invención. El tamaño de partícula medio en volumen se determina usando un Nanotracs UPA 150 de Microtracs Inc.

La polimerización en emulsión multietapa se lleva a cabo mediante al menos 2 etapas, normalmente de 2 a 5 etapas de polimerización en emulsión de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en agua de acuerdo con técnicas de polimerización en emulsión bien conocidas, y el polímero en emulsión resultante así formado constituye partículas de emulsión de estructura de fase diferente que comprenden una pluralidad de fases que tienen diferentes valores de T_g, que incluyen al menos una fase polimérica blanda y al menos una fase polimérica dura.

La polimerización del polímero de la primera fase (fase polimérica dura) se puede llevar a cabo mediante procedimientos conocidos para la polimerización en emulsión acuosa. El monómero o comonómeros que se van a emplear en la preparación de las partículas de la fase polimérica dura se dispersan en agua con agitación suficiente para emulsionar la mezcla. El medio acuoso también puede contener un catalizador de polimerización por radicales libres, un agente emulsionante (es decir, tensioactivo) u otros ingredientes que se conocen y se emplean convencionalmente en la técnica como adyuvantes de polimerización en emulsión.

Los catalizadores que pueden usarse para provocar la polimerización por radicales libres incluyen iniciadores térmicos y sistemas iniciadores redox compuestos por un agente oxidante y un agente reductor. Los catalizadores de polimerización por radicales libres adecuados son los catalizadores conocidos por promover la polimerización en emulsión e incluyen agentes oxidantes solubles en agua, tales como peróxidos orgánicos (por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, etc.), agentes oxidantes inorgánicos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc.) y aquellos catalizadores que se activan en la fase acuosa por un agente reductor soluble en agua. Dichos catalizadores se emplean en una cantidad catalítica suficiente para provocar la polimerización. Como regla general, una cantidad catalítica varía de aproximadamente 0,01 % a 5 % en peso en base a los monómeros totales a polimerizar. Como alternativas al calor o a los compuestos catalíticos para activar la polimerización, se pueden emplear otros medios productores de radicales libres, tales como la exposición a la radiación activante.

Los agentes emulsionantes adecuados incluyen emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos usados habitualmente en la polimerización en emulsión. Usualmente, se utiliza al menos un emulsionante aniónico y también se pueden utilizar uno o más emulsionantes no iónicos. Emulsionantes aniónicos representativos son los alquilarylsulfonatos, alquilsulfatos de metales alcalinos, los ésteres alquílicos sulfonados y jabones de ácidos grasos. Los ejemplos específicos incluyen dodecylbencenosulfonato de sodio, butilnaftalenosulfonato de sodio, laurilsulfato de sodio, disulfonato de disodio de éter dodecildifenílico, N-octadecilsulfosuccinato de disodio y dioctilsulfosuccinato de sodio. Los agentes emulsionantes se emplean en cantidades para conseguir una emulsificación adecuada y para proporcionar el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula deseados.

Otros ingredientes conocidos en la técnica por ser útiles para varios propósitos específicos en la polimerización en emulsión, tales como bases, ácidos, sales, agentes tamponantes, agentes de transferencia de cadena, y agentes quelantes, también se pueden emplear en la preparación del polímero. En una realización de la invención, donde la primera etapa forma el polímero de fase dura y la segunda etapa forma el polímero de fase blanda, la polimerización de la segunda etapa puede llevarse a cabo después de la neutralización de la primera fase con una base tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio.

Los monómeros en cada etapa de la polimerización multietapa se pueden añadir puros o como una emulsión en agua. La manera de combinar los ingredientes de polimerización puede ser mediante diversos métodos de alimentación de monómero conocidos, tales como adición de monómero continua, adición de monómero incremental o adición en una sola carga de la cantidad total de monómeros. La cantidad total del medio acuoso con aditivos de polimerización puede estar presente en el recipiente de polimerización antes de la introducción de los monómeros, o alternativamente, el medio acuoso, o una porción del mismo, puede añadirse de manera continua o gradual durante el curso de la polimerización.

La polimerización para formar las primeras partículas de fase polimérica se inicia generalmente calentando la mezcla emulsionada con agitación continua a una temperatura habitualmente entre 50 y 110 °C, o entre 60 y 100 °C, o entre 80 y 90 °C. La polimerización continúa manteniendo la mezcla emulsionada a la temperatura seleccionada hasta que se ha alcanzado el grado deseado de conversión del monómero o monómeros en polímero.

Después de la polimerización para formar las partículas polimérica de fase polimérica dura (primera fase), el látex puede filtrarse para eliminar cualquier precoágulo y luego estabilizarse para almacenamiento (pendiente de uso posterior como las partículas de fase polimérica dura dispersadas en la polimerización de segunda etapa) mediante la adición de una pequeña cantidad de tensioactivo estabilizador conocido. En una realización, las etapas de filtrado y estabilización intermedia para el primer látex polimérico se eliminan procediendo directamente a la polimerización de

- los monómeros para la segunda fase polimérica. Los monómeros para la segunda fase polimérica (fase polimérica blanda) se dispersan con agitación en el medio acuoso que contiene las primeras partículas de fase polimérica y se polimerizan con agitación continua generalmente de la misma manera y con los mismos adyuvantes de polimerización opcionales que se describen para la preparación de las partículas de la primera fase polimérica. Los monómeros de la segunda fase polimérica pueden pre-emulsionarse en agua antes de combinarse con el medio acuoso que contiene las partículas de la primera fase polimérica. Se pueden añadir cantidades adicionales de uno o más catalizadores de polimerización por radicales libres al mismo tiempo que se introducen los monómeros para la segunda fase polimérica. El calentamiento se lleva a cabo durante un tiempo eficaz para lograr el grado deseado de conversión de monómero de la segunda fase polimérica.
- Después de la polimerización, el contenido de sólidos del látex polimérico heterogéneo acuoso resultante se puede ajustar al nivel deseado mediante la adición de agua o mediante la eliminación de agua por destilación. Generalmente, el nivel deseado de contenido de sólidos poliméricos es de aproximadamente 20 %-65 % o de aproximadamente 45%-60% en peso en base al peso total. En una realización, el contenido de sólidos del aglutinante de látex polimérico resultante puede ser de aproximadamente el 50 %.
- Los tamaños de partícula adecuados se pueden lograr generalmente directamente a partir de la polimerización, como se describió anteriormente. Sin embargo, puede emplearse la selección del látex resultante para eliminar las partículas fuera del intervalo de tamaño deseado y para así estrechar la distribución del tamaño de partícula. Otras técnicas tales como mezclado de alto cizallamiento, molienda, triturado, homogeneización, y similares también pueden emplearse para modificar el tamaño de partícula o la distribución del tamaño de partícula, si así se desea.
- La emulsión polimérica así obtenida es útil como componente aglutinante en la formulación de composiciones de recubrimiento de látex tales como pinturas y similares. Normalmente, la emulsión polimérica se utiliza en una composición de recubrimiento de látex (acuosa) en una cantidad de 5 a 90 % en peso. El contenido de polímero en emulsión multifásica en una composición de recubrimiento de látex (acuosa) (calculado en una base de sólidos secos) es normalmente del 20 al 75 % en peso.
- La composición de recubrimiento de látex puede incluir al menos un pigmento. El término "pigmento", tal como se usa en la presente memoria, incluye sólidos no formadores de película tales como pigmentos, extensores y cargas. El al menos un pigmento puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en TiO_2 (tanto en forma de anatasa como de rutilo), arcilla (silicato de aluminio), CaCO_3 (tanto en forma molida como precipitada), óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, talco (silicato de magnesio), baritina (sulfato de bario), óxido de zinc, sulfato de zinc, óxido de sodio, óxido de potasio y mezclas de los mismos. Normalmente, el al menos un pigmento incluye al menos uno de TiO_2 , CaCO_3 o arcilla. Generalmente, los tamaños medios de partícula de los pigmentos pueden variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 micrómetros. Por ejemplo, las partículas de TiO_2 usadas en la composición de recubrimiento de látex pueden tener un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,40 micrómetros. El pigmento se puede añadir a la composición de recubrimiento de látex en forma de polvo o en forma de suspensión. El pigmento está presente normalmente en la composición de recubrimiento formulada final en una cantidad de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 % en peso, más normalmente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % en peso.
- Para diversas aplicaciones, la composición de recubrimiento puede contener aditivos de recubrimiento convencionales, por ejemplo, dispersantes, tensioactivos adicionales (es decir, agentes humectantes), espesantes, biocidas, fungicidas, bactericidas, colorantes tales como pigmentos coloreados y tintes, antiespumantes, modificadores de reología, ceras, perfumes, agentes de ajuste de pH (por ejemplo, ácidos, bases, tampones), absorbentes de rayos UV, fotoestabilizadores y similares, incorporados en la composición de recubrimiento de látex. Esto puede hacerse de una manera convencional y en cualquier punto conveniente en la preparación de las composiciones de recubrimiento de látex. Estos aditivos están presentes normalmente en la composición de recubrimiento de látex en una cantidad de 0 a aproximadamente 15 % en peso, más normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, en base al peso total de la composición de recubrimiento.
- Las composiciones de recubrimiento de látex de la presente invención están, en una realización, sustancialmente libres de aditivos de congelación-descongelación. Por consiguiente, las composiciones de recubrimiento acuosas de la presente invención pueden, en un aspecto, estar libres de aditivos de congelación-descongelación, lo que reduce el contenido de COV de la composición. La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede formularse para tener un nivel de COV de menos de aproximadamente 100 g/l o menos de 50 g/l o incluso 0 g/l. A pesar del bajo contenido de COV, la composición de recubrimiento acuosa es capaz de exhibir simultáneamente excelentes propiedades de resistencia al bloqueo, estabilidad de congelación descongelación y coalescencia a baja temperatura.
- Las composiciones de recubrimiento de látex según una realización de la presente invención no contienen sustancialmente disolventes orgánicos. El resto de la composición de recubrimiento de látex, aparte de los componentes no volátiles tales como el polímero en emulsión multifásico y el pigmento, puede ser agua. Aunque gran parte del agua está presente en el aglutinante de látex polimérico y en otros componentes de la composición de recubrimiento acuosa, generalmente también se añade agua por separado a la composición de recubrimiento de látex. Normalmente, la composición de recubrimiento de látex incluye de aproximadamente 10 % a aproximadamente 85 %

en peso y más normalmente de aproximadamente 35 % a aproximadamente 80 % en peso de agua. Dicho de otro modo, el contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento de látex es normalmente de aproximadamente 15 % a aproximadamente 90 %, más normalmente, de aproximadamente 20 % a aproximadamente 65 %.

Las composiciones de recubrimiento se formulan normalmente de manera que los recubrimientos secos comprendan al menos 10 % en volumen de sólidos poliméricos secos, y adicionalmente 5 % a 90 % en volumen de sólidos no poliméricos en forma de pigmentos. Las composiciones de recubrimiento contienen partículas de emulsión de estructura de fase diferente obtenidas mediante el método de polimerización en emulsión multietapa mencionado anteriormente como aglutinante de látex, y este aglutinante de látex se puede usar en un estado de dispersión (emulsión) en agua como una pintura transparente o como una pintura pigmentada, pero para conferir diversas funciones a una pintura, es preferible incorporar diversos aditivos tales como dispersantes, tensioactivos adicionales (es decir, agentes humectantes), espesantes, biocidas, fungicidas, bactericidas, colorantes tales como pigmentos coloreados y tintes, antiespumantes, modificadores de reología, ceras, perfumes, agentes de ajuste de pH (por ejemplo, ácidos, bases), absorbentes de rayos UV, fotoestabilizadores y similares, que no se evaporan tras el secado de la composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento de látex de la presente invención normalmente están en forma de fluidos estables que se pueden aplicar a una amplia variedad de materiales tales como, por ejemplo, metal, madera, papel, cartón, materiales compuestos, plásticos, hormigón, vidrio, cerámica, yeso, pared seca, otros recubrimientos, tela, espumas y similares, y proporcionan una excelente película de recubrimiento mediante secado al aire o secado a la fuerza a una temperatura de como máximo 100 °C. El sustrato puede haber sido previamente pintado, imprimado, recubierto en el interior, lijado, recubierto por conversión, oxidado, tratado químicamente, grabado o similares. La composición de recubrimiento puede aplicarse al material o sustrato mediante cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, inmersión, cepillado, pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, o similares. Normalmente, se forma una fina capa (película) uniforme de la composición de recubrimiento sobre la superficie del sustrato y después se seca para formar un recubrimiento seco. El secado puede acelerarse por calentamiento, si así se desea. Se pueden formar múltiples capas de recubrimiento secas aplicando capas sucesivas de la composición de recubrimiento. Los aglutinantes de látex de la presente invención son adecuados para su uso en una amplia gama de pinturas tanto interiores como exteriores de cero a bajo COV de brillo a mate.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden adaptarse fácilmente para su uso en adhesivos sensibles a la presión, masillas y sellantes, además de pinturas.

Ejemplos

Medición de MFFT usando la norma ASTM D2354-10: La temperatura mínima de formación de película (MFFT) de látex de ejemplo se analizó en una barra de gradiente de temperatura rectangular. La MFFT se determinó en el punto en donde el látex formó una película seca clara y sin grietas.

Se usaron los siguientes métodos para caracterizar las composiciones de recubrimiento (pinturas) preparadas según los ejemplos.

Resistencia al Bloqueo: Las pinturas de prueba se prepararon en gráficos de opacidad Leneta 1B usando una barra de reducción bird de 76,2 micrómetros (3 mil). Las películas para el bloqueo a temperatura ambiente (TA) se secaron en una cámara ambiental de temperatura y humedad constantes durante 1 día. Se colocaron dos tiras cuadradas que median 2,54 cm x 2,54 cm junto con la película de pintura contra la película de pintura bajo un peso de 454 gramos. Después de 24 horas, las tiras se separaron y evaluaron según las calificaciones de la norma ASTM D-4946. Para la prueba de bloqueo a temperatura elevada (ET), las tiras de pintura después de 1 día de secado a CT/CH se colocaron en un horno a 48,89 °C (120 °F) durante 30 minutos. La carga de peso de 1000 gramos se transfirió a las películas de pintura a través de un tapón de caucho de 2,54 cm de diámetro. Las películas se dejaron enfriar durante 30 minutos antes de dar las calificaciones de bloqueo. El bloqueo a temperatura ambiente y elevada se evaluaron en la escala ASTM D-4946 de 0 (peor) a 10 (mejor). La prueba se realizó por triplicado y se informó del valor medio.

La estabilidad de congelación-descongelación se midió usando un procedimiento de ASTM D2243-82 modificado: 1) Llenar latas de media pinta con dos tercios de pintura completa; medir y registrar la viscosidad KU inicial; 2) las latas se colocan en un congelador a -17,7 °C (0 °F) durante 16 a 18 horas y después se descongelan a temperatura ambiente durante 24 horas; la viscosidad KU se mide si las pinturas parecen ser fluidas; 3) las etapas 2 y 3 se repiten 5 veces o la pintura se coagula irreversiblemente.

Se realizaron pruebas de coalescencia a baja temperatura (LTC) a 4,4 °C (40 °F). Las películas de reducción se prepararon en Gráficos de Opacidad Leneta 1B usando un aplicador bird de 254 micrómetros (10 mil) para LTC y una barra cuadrada de 635 micrómetros (25 mil) para las pruebas de agrietamiento de desecación, respectivamente. Las películas de pintura se colocaron en un refrigerador a 4,4 °C (40 °F) inmediatamente después de que las películas se redujeran y se dejaron secar durante 24 horas. Las películas secadas se examinaron para determinar su continuidad. El grado de agrietamiento en las partes selladas y no selladas se calificó en una escala de 1 a 5, como sigue.

1 = agrietamiento severo

2 = agrietamiento moderado

3 = algo de agrietamiento

4 = ligero agrietamiento

5 = sin agrietamiento

Los aglutinantes de látex polimérico que contienen polímeros de emulsión multifásicos se prepararon como sigue:

Ejemplo comparativo CE1 (no de acuerdo con la invención): se cargaron 450 partes de agua desionizada, 1,8 partes de carbonato de sodio y 39,4 partes de laurilsulfato de sodio (SLS, 30 % en agua) en un reactor equipado con un agitador, condensadores de reflujo, termopares y tuberías de alimentación de acero inoxidable. Cuando el reactor se calentó a 85 °C, se añadieron a esto 2,8 partes de disolución de persulfato de sodio en 35,0 partes de agua. La mezcla monomérica pre-emulsionada A (fase polimérica dura) que consistía en 220 partes de agua, 7,9 partes de SLS, 121,4 partes de acrilato de butilo (BA), 132,4 partes de metacrilato de metilo (MMA), 18,0 partes de ácido metacrílico (MAA) y 24,0 partes de metacrilato de hidroxietilenurea (HEEUMA, al 50 % en agua) se pre-emulsionó agitando en un recipiente separado, se añadió continuamente al reactor durante 1 hora. Después de 10 minutos de alimentación de la mezcla monomérica de partida A, se comenzó la adición de una disolución de carbonato de sodio (5,1 partes), el 16,3 % de la cual se alimentó durante 50 minutos y el resto se añadió durante 5 minutos. El contenido de la primera etapa se mantuvo a 87 °C durante 15 minutos. Al final del mantenimiento, la mezcla monomérica preemulsificada B (fase polimérica blanda) que consiste en 123,0 partes de agua, 500,4 partes de BA, 387,0 partes de MMA y 4,0 partes de SLS se polimerizó a 80 °C en presencia de la composición de primera etapa. Se añadieron simultáneamente 2,8 partes de disolución de persulfato sódico durante 150 minutos. Los contenidos del reactor se mantuvieron a 80 °C durante 30 minutos. Para reducir las concentraciones de monómero residual, se alimentaron 0,9 partes de hidroperóxido de butilo terciario (tBHP) y 1,4 partes de metabisulfito de sodio (SMBS) durante 30 minutos a 80 °C. El contenido de sólidos del látex fue del ~50 % y el tamaño medio de partícula fue de 74 nm.

Ejemplo comparativo CE2: El ejemplo comparativo CE2 se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo comparativo CE1, excepto por diferentes relaciones de BA/MMA en las mezclas de monómeros A y B. El látex resultante tenía un contenido de sólidos de ~51 % y un tamaño medio de partícula de 106 nm.

Ejemplos comparativos CE3 y CE4: Los ejemplos comparativos CE3 y CE4 se prepararon siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo comparativo CE1 excepto por diferentes relaciones de BA/MMA en las mezclas de monómeros A y B. Las propiedades de los látex resultantes se dan en la tabla 1.

Ejemplos E1 y E2: Los ejemplos E1 y E2 (de acuerdo con la presente invención) se prepararon siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo comparativo CE1 excepto por diferentes relaciones de BA/MMA en las mezclas de monómeros A y B. Las propiedades de los látex resultantes se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones y propiedades de aglutinantes de látex polimérico de ejemplo que contienen polímeros en emulsión multifásicos

Composición de látex		CE1	CE2	CE3	CE4	E1	E2
Mezcla de monómeros A	% en peso (fase polimérica dura)	25	20	50	35	25	25
	BA/MMA	42,8/46,7	13,1/74,2	41,2/53,7	25,3/67,4	12,5/76,9	26,3/63,1
Mezcla de monómeros B	BA/MMA	56,4/43,6	67,9/32,1	56,4/43,6	62,8/38,0	67,9/32,1	62,0/38,0
ΔT_g (fase polimérica dura-fase polimérica blanda)	ΔT_g (°C)	25	100	25	62,5	100	62,5
Contenido de sólidos	%	50,3	50,5	50,6	50,4	50,0	50,6
Tamaño de partícula	Mv (nm)	74	106	85	91	68	74
MFFT	°C	6,0	0	17,5	17,9	11,1	3,8

Preparación de composiciones de recubrimiento

Las sustancias de molienda enumeradas en la Tabla 2 se molieron durante 30 a 45 minutos en un mezclador COWLES de alta velocidad. Las sustancias de reducción se mezclaron después con las sustancias de molienda usando un mezclador superior para formar las composiciones de recubrimiento.

5 Tabla 2. Ejemplo de composición de pintura libre de disolvente (formulación de pintura)

Ingrediente	Densidad kg/l (lbs/galón)	Masa Kg (lbs)	Vol Litros (Galones)
Molienda común			
Agua	1 (8,33 lbs/gal)	14,52 (32,0 lbs)	14,38 (3,8 gal)
Conservante Proxel® GXL	1,13 (9,4129 lbs/gal)	0,68 (1,5 lbs)	0,76 (0,2 gal)
Desespumante BYK® 025	1 (8,34 lbs/gal)	0,23 (0,5 lbs)	0,38 (0,1 gal)
Dispersante Tamol® 1124	1,19 (9,9 lbs/gal)	9,07 (20,0 lbs)	7,57 (2,0 gal)
Amoníaco (28 %)	0,92 (7,7 lbs/gal)	1,81 (4,0 lbs)	1,89 (0,5 gal)
Ti-Pure® R-706® TiO ₂	3,99 (33,3 lbs/gal)	95,25 (210,0 lbs)	23,85 (6,3 gal)
Agua	1 (8,33 lbs/gal)	22,68 (50,0 lbs)	22,71 (6,0 gal)
Molienda total		144,24 (318,0 lbs)	71,54 (18,9 gal)
Reducción			
Aglutinante de látex polimérico	1,06 (8,85 lbs/gal)	263,08 (580,0 lbs)	247,94 (65,5 gal)
Desespumante BYK® 025	1 (8,34 lbs/gal)	0,91 (2,0 lbs)	0,76 (0,2 gal)
Espesante Rheolate® 278	1,03 (8,58 lbs/gal)	1,81 (4,5 lbs)	1,89 (0,5 gal)
Agua	1 (8,33 lbs/gal)	56,25 (124,0 lbs)	56,40 (14,9 gal)
Pintura total		466,52 (1028,5 lbs)	378,92 (100,1 gal)

Tabla 3. Propiedades de pintura de los aglutinantes de látex polimérico de ejemplo

		CE1	CE2	CE3	CE4	E1	E2
Escala de coalescencia a baja temperatura 1~5, 5=lo mejor	sellado	5	5	1	1	5	5
	sin sellar	5	5	1	1	5	5
Viscosidad KU inicial	KU	121	117	113	104	109	106
Congelación descongelación	Ciclos FT	Falló después de 1 ciclo		5	5	5	5
	Cambio de KU después de 5 ciclos de FT			8	4	8	2
Resistencia de bloqueo	1 día, RT	8	9	10	9	9	7
	1 día, ET	6	8	7	7	8	7

REIVINDICACIONES

1. Un aglutinante de látex polimérico que comprende un polímero en emulsión multifásico en forma de partículas de látex, agua y al menos un emulsionante, comprendiendo el polímero en emulsión multifásico:
al menos una fase polimérica blanda compuesta por un polímero de fase blanda y al menos una fase polimérica dura compuesta por un polímero de fase dura y preparada mediante una polimerización en emulsión multietapa,
en donde, el polímero de fase dura tiene una temperatura de transición vítrea de 10 °C a 100 °C que es más de 50 °C más alta que la del polímero de fase blanda,
la al menos una fase polimérica dura se forma como un polímero de primera etapa y la al menos una fase polimérica blanda se polimeriza posteriormente en presencia del polímero de primera etapa, y
- 10 el polímero de fase dura es un copolímero de al menos un monómero de ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado,
- el polímero de fase blanda tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a -70 °C,
- el polímero de emulsión multifásico está en forma de partículas de látex y las partículas de látex comprenden una fase externa compuesta por la fase polimérica dura y una fase interna compuesta por la fase polimérica blanda
- 15 - la fase polimérica blanda representa de 65 % a 75 % en peso del polímero de emulsión multifásico y la fase polimérica dura representa del 25 % al 35 % en peso del polímero de emulsión multifásico, igualando la cantidad en peso total de fase polimérica blanda y fase polimérica dura al 100 % y
- el aglutinante de látex polimérico tiene una temperatura mínima de formación de película de menos de 15 °C.
- 20 2. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero de ácido carboxílico es un monómero de ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado.
3. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero de ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico C3-C6 o ácido dicarboxílico C4-C6.
4. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el monómero de ácido carboxílico es ácido metacrílico.
- 25 5. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el copolímero está compuesto por 1 a 12 % en peso del monómero de ácido carboxílico.
6. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el polímero de fase dura es un copolímero de al menos un (met)acrilato de alquilo C1-C4, ácido metacrílico y al menos un monómero de adhesión en húmedo.
7. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el polímero de fase dura o el polímero de fase blanda o ambos comprenden además un monómero insaturado reticulante multifuncional.
- 30 8. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el polímero en emulsión multifásico está en forma de partículas de látex que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 150 nm.
9. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde la fase polimérica dura comprende un copolímero de acrilato de butilo, metacrilato de metilo, ácido metacrílico y metacrilato de hidroxietileno urea.
- 35 10. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde la fase polimérica blanda comprende un copolímero de (met)acrilatos de alquilo C1-C18.
11. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde la fase polimérica blanda comprende un copolímero de acrilato de butilo y metacrilato de metilo.
12. El aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, en donde el aglutinante de látex polimérico es útil en una composición de recubrimiento de látex con cero o menos de 50 g/l de COV.
- 40 13. Una composición de recubrimiento de látex, que comprende el aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1 y al menos un pigmento.
14. Un método para fabricar un aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 1, que comprende:
(a) copolimerizar una emulsión acuosa de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un monómero de ácido carboxílico para formar un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 10 °C a 100 °C;
- 45

(b) polimerizar uno o más monómeros adicionales en presencia del polímero de fase dura para formar un polímero de fase blanda;

en donde la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura es más de 50 °C más alta que la del al menos un polímero de fase blanda.