

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 454**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2018 E 18193906 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.03.2021 EP 3623391**

54 Título: **Composiciones poliméricas polimodales para aplicaciones de revestimiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2021

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)
Organik Building, Mimar sinan mahallesi,
Cendere Yolu No: 146
34075 KEMERBURGAZ/EYUP, ISTANBUL, TR

72 Inventor/es:

AKARSU DÜLGAR, CANSU;
PEREZ LORENZO, GUILLERMO;
BAHRI BAKIRCI, UTKAN y
ARSLAN, FATMA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 870 454 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

Composiciones poliméricas polimodales para aplicaciones de revestimiento

La presente invención se refiere a una composición polimérica polimodal que tiene partículas tanto homogéneas como heterogéneas formada por medio de polimerización en emulsión por radicales de monómeros de categoría A que forman homopolímeros con Tg superior a 15 °C y monómeros de categoría B que forman homopolímeros con Tg por debajo de -15 °C. La composición polimérica comprende al menos dos poblaciones diferentes de partículas, que difieren en el valor promedio de tamaño de partícula en al menos un factor de 2. Por lo tanto, las dos poblaciones diferentes de partículas poliméricas de la composición polimérica difieren con respecto al tamaño y la composición monomérica de las partículas. La composición polimérica de alto contenido en sólidos y baja viscosidad posee por sí misma o proporciona a la formulación de revestimiento resultante, excelente resistencia al agua, resistencia al frotado en húmedo, respuesta espesante, dureza y comportamiento de formación de bloques. La presente invención también se refiere a un proceso de multietapa para producir dicha composición polimérica polimodal que tiene partículas tanto homogéneas como heterogéneas, formadas por medio de polimerización en emulsión por radicales de monómeros de categoría A que forman homopolímeros con Tg superior a 15 °C y monómeros de categoría B que forman homopolímeros con Tg por debajo de -15 °C. La composición polimérica polimodal de la presente invención es útil en una amplia gama de aplicaciones, incluidas formulaciones de revestimiento tales como pinturas, aglutinantes para telas y materiales textiles no tejidos, formulaciones de tinta, formulaciones de revestimiento para cuero y papel, impregnación de papel y adhesivos.

La polimerización en emulsión es una polimerización iniciada por radicales libres en la que un monómero o mezcla monomérica se polimeriza en presencia de una disolución acuosa de un tensioactivo para formar un producto, conocido como látex. El látex se describe como una dispersión coloidal de partículas poliméricas en un medio acuoso. El monómero, el agua, los tensioactivos, los iniciadores y los agentes de transferencia de cadena son los ingredientes principales de los polímeros en emulsión. Se sabe que la polimerización en emulsión es un proceso respetuoso con el medio ambiente que ahorra recursos y energía, para la producción de estructuras reticulares poliméricas. El presente proceso es básicamente una polimerización por radicales libres de monómeros en medio acuoso; el látex final se estabiliza mediante tensioactivos o coloides protectores. El presente proceso de polimerización se comercializó por primera vez a principios de la década de 1930 y desde entonces se ha utilizado ampliamente para la generación de productos de látex respetuosos con el medio ambiente con una variedad de propiedades coloidales y fisicoquímicas.

Las dispersiones poliméricas de base acuosa se producen convencionalmente mediante la técnica de polimerización en emulsión que es bien conocida en el estado de la técnica y proporcionan una variedad de ventajas con respecto a los polímeros basados en disolvente al resultar de fácil aplicación, bajo coste de fabricación e incluir cantidades muy bajas de compuestos orgánicos volátiles. Se pueden emplear en una amplia variedad de aplicaciones y formulaciones. La polimerización en emulsión requiere principalmente los siguientes ingredientes clave: un monómero o mezcla monomérica, un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos, un iniciador y agua como fase continua. El monómero o mezcla monomérica se emulsiona para dar lugar a gotitas con la ayuda del tensioactivo o mezcla de tensioactivos y agitación de alta cizalladura. Los monómeros típicos usados para sintetizar polímeros en emulsión incluyen monómeros de etileno, estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilato, éster de metacrilato, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro de vinilo, etc., se suspenden en agua en la que se ha agregado un tensioactivo. Los tensioactivos se utilizan para facilitar la reacción de polimerización y mejorar la estabilidad de la emulsión. Aunque su presencia resulta esencial durante la síntesis, pueden tener efectos adversos sobre el rendimiento a largo plazo de la película polimérica y la película de revestimiento. Se pueden usar otras sustancias auxiliares, tales como agentes de transferencia de cadena, tampones, ácidos, bases, biocidas, etc.

Desde su introducción hace décadas, los polímeros acrílicos han ganado una fuerte presencia en la industria de revestimiento y afines como resultado de su flexibilidad y adhesión mejoradas, en comparación con las resinas y los sistemas poliméricos anteriores. Además, su durabilidad a la intemperie significativamente mejorada, incluida la resistencia a la degradación ultravioleta, ha sugerido su uso en varias aplicaciones. En muchos aspectos, el nombre "acrílico" se ha convertido en sinónimo de un alto nivel de rendimiento en un sistema polimérico. Los principales monómeros utilizados son acrilato de etilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo, así como también monómeros no acrílicos tales como acetato de vinilo y estireno. Los látex copoliméricos de estos monómeros tienen una amplia gama de áreas de aplicación tales como pintura, revestimiento, textil, cuero, construcción, etc. Estos polímeros son estables, tienen buena capacidad de unión a pigmentos, durabilidad, resistencia química, resistencia al impacto. Se puede producir una amplia gama de copolímeros y, variando la proporción de sus monómeros, se puede producir una serie de polímeros con una amplia gama de temperaturas de transición vítrea con el método de polimerización en emulsión.

Las dispersiones de poliacrilato se producen típicamente con contenidos en sólidos entre un 50 % y un 70 % y los tamaños promedio de partícula están típicamente entre 100 nm y 1000 nm. Para producir dispersiones con alto contenido en sólidos (> 60 %) y baja viscosidad (< 500 MPa) al mismo tiempo, las dispersiones deben tener una distribución de tamaño de partícula bimodal o polimodal. Los medios para formar polímeros con distribución de tamaño de partícula bimodal o polimodal se conocen bien en la técnica e incluyen métodos tales como la utilización de materiales seminales de diferente tamaño, la introducción de polímeros seminales en el medio de polimerización y la modificación de la velocidad de alimentación.

Las emulsiones poliméricas acuosas que tienen un tamaño de partícula o distribución de peso molecular bimodal se pueden producir mediante procesos convencionales de polimerización en emulsión o miniemulsión. Aunque los métodos convencionales de polimerización en emulsión y miniemulsión tuvieron éxito en la creación de polímeros bimodales, los picos de tamaño de partícula y peso molecular obtenidos mediante los procesos convencionales de emulsión y miniemulsión fueron diferentes y, por lo tanto, no resultó fácil distinguir los efectos que el diferente tamaño de partícula o distribución del peso molecular tenían sobre las propiedades de los polímeros. Sin embargo, la siguiente diferencia de polimerización en miniemulsión puede tener como resultado una ventaja en el proceso: la polimerización en miniemulsión se diferencia de la polimerización en emulsión convencional en que la reacción transcurre en condiciones de nucleación en forma de gotitas y no a través de nucleación micelar u homogénea. Una miniemulsión correctamente formulada es capaz de alcanzar un estado cinéticamente estable en el que las gotitas con diámetro del orden de 100 nm actúan como nano-reactores y se podría minimizar la difusión de monómero a través de la fase acuosa.

La síntesis de polímeros de látex de alto contenido en sólidos y baja viscosidad ha cobrado un gran interés tanto en la industria como en el mundo académico. Las emulsiones altamente concentradas con un contenido en sólidos superior a un 60 % tienen numerosas ventajas, incluyendo un mayor uso unitario de las instalaciones industriales durante la producción y velocidades de secado más rápidas durante la aplicación. La baja viscosidad mejora la velocidad de eliminación de calor y la agitación durante el proceso de polimerización, lo que se traduce en mejoras de seguridad, capacidad de producción y calidad de producto. Además, la baja viscosidad de los polímeros en emulsión acuosa permite una transferencia más sencilla del polímero durante y después de la producción y facilidad de uso durante la preparación de las formulaciones de revestimiento. Para un contenido concreto en sólidos, la viscosidad del látex disminuye al aumentar el tamaño promedio de partícula.

La adsorción de tensioactivos aniónicos o catiónicos y la incorporación de grupos iónicos en el polímero proporciona dispersiones poliméricas altamente estables. Tiene lugar un tipo de estabilización no iónica por medio de grupos hidrófilos en la superficie de la partícula por medio de monómeros o coloides protectores que contienen amino o hidroxilo. Las dispersiones poliméricas de uso industrial se estabilizan habitualmente mediante ambos mecanismos. La naturaleza especial de la superficie de partícula, que se diferencia del interior de la partícula, desempeña un papel importante en todas las aplicaciones. Las características superficiales de las partículas se diseñan según propiedades físicas, tales como rugosidad del sustrato, energía superficial, propiedades mecánicas o composición química de la superficie. Una buena humectabilidad superficial resulta esencial para proporcionar una buena unión, que está relacionada con la energía superficial. La humectación se determina como la dispersión y el contacto de un líquido (emulsión polimérica) sobre una superficie sólida (sustrato). Si se logra el contacto suficiente entre las dos fases, se produce una atracción física a partir de las fuerzas intermoleculares y se logra la humectación del sustrato. También es importante una buena humectabilidad para provocar la humectación del diluyente en las formulaciones de revestimiento.

La superficie de las partículas dispersadas en fase acuosa es particularmente importante en aplicaciones de revestimiento, así como también la estructura interna de las partículas para conferir diversas propiedades a las dispersiones poliméricas. Además, también se aprecia que la heterogeneidad de las partículas poliméricas que no tienen capas distintas, sin regiones de núcleo o cubierta separadas dentro de sí mismas, confiere propiedades específicas a las formulaciones de revestimiento en las que se utilizan emulsiones poliméricas acuosas que tienen partículas heterogéneas. De este modo, las partículas que tienen una composición monomérica heterogénea derivada de múltiples cadenas poliméricas heterogéneas, que carecen de capas distintas, regiones de núcleo o cubierta separadas dentro de las partículas, se pueden obtener mediante polimerización en emulsión, dependiendo de varios parámetros físicos, en etapas de polimerización múltiple, con el fin de aprovechar las diferentes propiedades obtenidas por las composiciones monoméricas heterogéneas no uniformes de las partículas.

Las partículas con estructura heterogénea en una dispersión que tiene una distribución polimodal de tamaño de partículas pueden mejorar la estabilidad, capacidad de unión a pigmento, durabilidad, resistencia química, resistencia al frotado en húmedo, respuesta al espesado, resistencia al impacto, resistencia a la intemperie, estabilidad UV, alta transparencia, resistencia al amarilleo, facilidad de variación en cuanto a tenacidad, dureza, resistencia a la formación de bloques y flexibilidad, resistencia al desgaste, resistencia al agua, resistencia a la intemperie, repelencia de manchas, rendimiento antirradiación, resistencia a la tracción, resistencia al impacto y fuerza adhesiva, de las dispersiones poliméricas acuosas, al tiempo que se mejora significativamente su transparencia y se reduce la temperatura mínima de formación de película. De este modo, es posible ajustar las propiedades que surgen de las partículas que tienen una composición heterogénea, escogiendo los materiales que constituyen las partículas poliméricas.

Los revestimientos se pueden dividir en 2 grupos, como revestimientos decorativos y protectores y estos se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones que van desde usos comunes como revestimientos para edificios, muebles, revestimientos metálicos, automóviles a aplicaciones menos conocidas como revestimientos desprendibles, revestimientos para papel, revestimiento para fibras ópticas y componentes electrónicos. En la mayoría de las aplicaciones de revestimiento, se utilizan polímeros en disolución como componente aglutinante. Sin embargo, desde principios de la década de 2000, se han comenzado a aplicar restricciones a los disolventes y compuestos orgánicos volátiles utilizados en pinturas y revestimientos, debido a la percepción del consumidor y la normativa desarrollada por las autoridades. El presente marco legal ha comenzado a ampliarse para abarcar todas las aplicaciones de revestimiento. Por lo tanto, actualmente el mayor desafío para la industria de revestimiento es proporcionar productos ambientalmente sostenibles sin sacrificar el rendimiento. Como resultado de ello, ha aumentado la producción de revestimientos de base acuosa. La amplia variedad de aplicaciones de revestimientos protectores y decorativos, más

específicamente, son revestimientos para madera, revestimientos para paredes interiores y exteriores, pinturas de aplicación en tráfico de secado rápido, revestimientos para cuero, revestimientos arquitectónicos, revestimientos elastoméricos para paredes o techos, barnices de protección, imprimaciones o revestimientos para metales, revestimientos para materiales textiles tejidos o no tejidos y revestimientos para pavimentos. Los revestimientos preparados con la emulsión polimérica acuosa pueden ser, según la aplicación, revestimientos pigmentados o transparentes, revestimientos satinados, revestimientos brillantes, revestimientos semibrillantes, revestimientos texturizados, revestimientos lisos, imprimaciones, etc.

Las emulsiones poliméricas acuosas o las formulaciones basadas en las mismas, se pueden aplicar a varios sustratos mediante técnicas convencionales tales como pulverización (pulverización atomizada con aire, pulverización en ausencia de aire, pulverización asistida por aire, pulverización de alto volumen a baja presión), cepillado, laminado, trefilado, revestimiento por flujo, inmersión, revestimiento de cortina y en aplicaciones de impresión cuando se aplican tintas o barnices de sobreimpresión a un sustrato mediante impresión felox y huecograbado, revestimiento con rodillos, revestimiento con cuchilla de aire y técnicas de impresión offset. Los sustratos adecuados a los que se pueden aplicar las emulsiones poliméricas acuosas incluyen, sin limitación, tableros de fibras de densidad media; tableros de aglomerado, laminados; sustratos minerales tales como mampostería, cemento, fibrocemento, cemento de amianto, yeso, paneles de yeso, cerámica vitrificada y no vitrificada; sustratos metálicos como hierro galvanizado, acero galvanizado, acero laminado en frío, aluminio, hierro forjado, acero forjado y acero inoxidable; superficies ya pintadas o imprimadas; sustratos celulósicos como papel y cartón; vaso; asfalto; cuero; tableros para tabiques; materiales textiles no tejidos; y sustratos sintéticos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polietileno y polipropileno.

Las emulsiones poliméricas acrílicas se formulan con resinas de urea o fenol formaldehído y compuestos orgánicos volátiles para obtener materiales de revestimiento para papel frágil. La fórmula se utiliza para saturar el papel y el papel revestido se utiliza en la industria de laminado de madera y mobiliario.

De este modo, los revestimientos se pueden utilizar en una amplia variedad de aplicaciones y, en consecuencia, las formulaciones de revestimiento pueden tener una amplia variedad de propiedades. Las propiedades de estas formulaciones de revestimiento se deben ajustar según la aplicación prevista.

El blanqueamiento por agua es un fenómeno muy complejo y se puede definir como la decoloración que se produce debido a la exposición al agua, de una película polimérica que tiene dominios tensioactivos segregados. Se cree que está provocado por las moléculas de agua que penetran en la película polimérica y la acumulación de agua dentro de estos dominios. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de cambio es significativo. A temperaturas elevadas, la emulsión polimérica de base acuosa se vuelve blanca de manera muy rápida.

Para mejorar el rendimiento del blanqueamiento por agua, se debe evitar la segregación de especies iónicas y tensioactivo durante la formación de película o limitar en gran medida el hinchamiento de los dominios hidrófilos provocado por el agua absorbida. El rendimiento de blanqueamiento por agua se puede mejorar disminuyendo el tamaño promedio de partícula en las dispersiones poliméricas de bajo contenido en sólidos. Sin embargo, en dispersiones monomodales de alto contenido en sólidos, la disminución del tamaño de partícula se traduce en una elevada viscosidad y esto no resulta deseable, debido a las dificultades relacionadas con la transferencia y la dureza en las aplicaciones de las dispersiones poliméricas. De este modo, se debería producir un polímero de baja viscosidad y alto contenido en sólidos (bimodal/polimodal). El proceso de polimerización seminal doble para la producción de dicho polímero se conoce bien en el estado de la técnica. Además, el uso de emulsiones poliméricas acuosas que tienen un alto contenido en sólidos y baja viscosidad se conoce bien en el estado de la técnica en numerosas aplicaciones tales como revestimientos y aglutinantes en formulaciones de revestimiento.

En el documento WO 2013/070478 A1, se divulga un agente endurecedor bimodal en el que el agente endurecedor bimodal comprende a) un primer y b) un segundo agente endurecedor de núcleo-cubierta preconformado. El tamaño de partícula del segundo agente endurecedor es el doble del primer agente endurecedor y se usa el agente endurecedor bimodal en una composición de resina epoxi termoendurecible. También se divulga que la tenacidad a la fractura se mejora debido a una sinergia resultante del uso de una distribución bimodal de tamaño de partícula de agentes endurecedores de tipo núcleo-cubierta preformados. Las partículas tienen una morfología de núcleo-cubierta con distintas regiones y el efecto técnico resultante de dicha sinergia se destina a la tenacidad a la fractura. Adicionalmente, dichos agentes que forman la composición están preformados, lo que significa que los primeros y segundos agentes endurecedores se producen por medio de diferentes procesos, provocando operaciones extra.

En el documento EP 1 498 430 B1, se divulga un proceso para preparar una dispersión polimérica acuosa que contiene al menos dos modos diferentes de partículas poliméricas que se diferencian en al menos un atributo tal como el diámetro de partícula, peso molecular, composición, temperatura de transición vítrea o morfología. Se dice que las diferentes formulaciones en muchas aplicaciones se preparan para optimizar las propiedades deseadas y se mencionan muchas combinaciones diferentes. La polimerización para preparar la dispersión polimérica tiene lugar en un medio acuoso en presencia de agentes de bloqueo de polimerización que podrían afectar al rendimiento del producto final generando impurezas. Además, aunque se utilicen en pequeñas cantidades, aumentan los costes del producto. Adicionalmente, dado que evita la reacción, el momento de la adición resulta crucial y esto aumenta el número de etapas del proceso.

5 El documento EP 1 240 223 B1 divulga un material polimérico polimodal de multietapa que puede proporcionar un contenido en sólidos muy elevado, al tiempo que presenta baja viscosidad y exhibe propiedades mejoradas tales como velocidad de secado, formación de película y resistencia a la formación de bloques. Dicho material polimérico comprende i) polímeros de al menos dos etapas de polimerización que tienen una diferencia de Tg de 20 °C a 60 °C y ii) polímeros de al menos dos etapas de polimerización que tienen un tamaño de partícula que difiere de 50 nm a 100 nm. Los medios para formar al menos una de las Tg diferentes en i) y al menos uno de los tamaños de partícula diferentes (Dw) en ii) se llevan a cabo en diferentes etapas de la polimerización de multietapa para formar el material polimérico. Al final, un material polimérico de partículas grandes y pequeñas exhibe dichas propiedades, que también se diferencian por ser duras o blandas, en función de Tg de los polímeros.

10 En el documento EP 1 940 901 B1, se divulga una composición de base acrílica modificada por impacto que tiene una distribución bimodal de tamaño de partícula de modificador de impacto. En este caso, la distribución de tamaño de partícula bimodal no se usa para obtener un contenido más elevado en sólidos en la emulsión polimérica, sino para optimizar las propiedades deseadas de los modificadores de impacto. Se ha mencionado que una composición acrílica que tiene modificadores de impacto de tamaño de partícula pequeño y grande exhibe por un lado un buen rendimiento de impacto y por otro, un buen aspecto tras el procesado en masa fundida. Los polímeros de multicapa de núcleo-cubierta también se divulgan como modificadores de impacto preferidos. Sin embargo, combinado con una distribución de tamaño de partícula bimodal, su efecto técnico está limitado por la optimización del rendimiento de impacto y el aspecto de los modificadores de impacto.

20 El documento EP 1 344 786 A2 divulga una composición polimérica útil para preparar revestimientos para sustratos metálicos que tienen resistencia mejorada frente a disolventes. En el documento se divulga que estos polímeros pueden tener una distribución de tamaño de partícula bimodal. También se dice que estos polímeros pueden tener morfologías de núcleo-cubierta. Además, según una realización de la divulgación, los copolímeros que tienen un monómero que contiene un grupo reactivo de aldehído como unidades copolimerizadas resultan útiles para preparar revestimientos secos que tienen una adhesión mejorada a los sustratos. La adhesión mejorada se debe a los grupos reactivos de aldehído de las partículas copoliméricas.

30 En el documento US 2010/0081764 A1, se divulga una dispersión acuosa de partículas poliméricas heterogéneas producidas por medio de polimerización en miniemulsión. También se divulga que se puede obtener una distribución de peso molecular bimodal durante la síntesis, en la que las partículas de bajo peso molecular contribuyen a un nivel mejorado de adhesión y las partículas de mayor peso molecular garantizan un buen nivel de cohesión. La expresión "partícula polimérica heterogénea" en la presente divulgación se usa indistintamente con una morfología de partícula de núcleo y cubierta que tiene distintas capas que presentan diferentes valores de Tg.

35 En el documento AU 4 658 085 A, se divulga un uso similar de la expresión "partículas heterogéneas": un látex polimérico bimodal que comprende dos distribuciones de tamaño de partícula separadas y distintas, de partículas de tamaño grande y pequeño, en el que las partículas de tamaño grande comprenden partículas que son de naturaleza heterogénea que tienen un dominio polimérico blando y un dominio polimérico duro. La naturaleza heterogénea de las partículas grandes proporciona un brillo deseable y una característica de unión a la formulación de revestimiento como se indica en el documento.

40 El documento US 6.673.451 divulga una dispersión polimérica multimodal acuosa en la que al menos un modo de partículas poliméricas incluye un núcleo y al menos dos cubiertas, con valores de Tg diferentes y contiene al menos un hueco. Según dicho documento, la distribución de tamaño de partícula polimérica en emulsión bimodal con al menos una de las poblaciones de partículas que presenta huecos permite la obtención de mejoras en las composiciones de revestimiento para papel y cartón y resulta apropiada para formar composiciones de pintura.

45 En el documento US 8.053.511, se divulgan dispersiones para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, incluidos los adhesivos. Estas dispersiones pueden ser copolímeros de morfología de partícula homogénea o heterogénea. Sin embargo, no se ha encontrado ninguna referencia específica con respecto al efecto de la morfología de partícula.

En el documento US 2009/0092677 A1, se divulgan composiciones que contienen partículas inyectables que tienen al menos dos componentes poliméricos que difieren entre sí en cuanto a composición. Estas partículas se mencionan como heterogéneas con regiones que son químicamente diferentes entre sí. Aunque también se mencionan perfiles de administración bimodal en algunas de las realizaciones, la divulgación se ubica en un campo técnico totalmente distinto.

50 En muchas aplicaciones de revestimiento, resulta deseable que la emulsión polimérica acuosa (por sí misma o en la formulación del revestimiento) posea o proporcione al revestimiento resultante una combinación de varias propiedades tales como,

- contenido en sólidos poliméricos muy elevado en la emulsión ya que esto se traduce en un secado rápido para formar el revestimiento de película polimérica.
- 55 – baja viscosidad para facilitar la aplicación cuando se utilizan técnicas de revestimiento convencionales,
- buen rendimiento de formación de bloques,

- buena resistencia al agua
- buena respuesta espesante,
- buena dureza,

5 De este modo, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica que no experimenta blanqueamiento por agua, que tiene un elevado contenido en sólidos y baja viscosidad, que posee o proporciona al revestimiento resultante una combinación de rendimiento mejorado de formación de bloques, resistencia al agua, respuesta espesante y dureza.

10 El problema a resolver consiste en proporcionar una emulsión polimérica acuosa que posea dichas propiedades por sí misma o las proporcione a la formulación de revestimiento resultante. Este objetivo se resuelve mediante las realizaciones caracterizadas en las reivindicaciones.

15 En consecuencia, en una realización de la presente invención se divulga una composición polimérica polimodal formada por medio de polimerización en emulsión por radicales de monómeros de categoría A que forma homopolímeros con Tg superior a 15 °C y monómeros de categoría B que forma homopolímeros con Tg por debajo de -15 °C, caracterizada porque la composición polimérica polimodal está compuesta por al menos dos poblaciones diferentes de partículas que difieren en el valor promedio de tamaño de partícula en al menos un factor de 2, en la que dichas dos poblaciones diferentes constituyen conjuntamente al menos un 80 % en peso del contenido polimérico total de dicha composición y la diferencia de Tg entre las dos poblaciones es menor de 20 °C, en la que

20 (a) una población P₂ está compuesta por al menos un 80 % en peso de partículas homogéneas que contienen cadenas poliméricas formadas por monómeros A₂ y B₂, en la que el contenido combinado de dichos monómeros A₂ y B₂ en las cadenas poliméricas es de al menos un 80 % en peso, y

(b) una población P₁, que se diferencia de P₂ en el valor promedio de tamaño de partícula y la composición monomérica, cuyas partículas están compuestas por cadenas poliméricas integradas predominantemente por monómeros A₁, B₁ y A₂, B₂,

25 estando formada la población P₁ por al menos un 80 % en peso de monómeros seleccionados entre las categorías A y B, en la que los monómeros de la categoría A y la categoría B no se copolimerizan de forma aleatoria, sino en un proceso secuencial en el que los monómeros A₂ y B₂ se polimerizan después de los monómeros A₁ y B₁, induciendo heterogeneidad composicional en aquellas cadenas poliméricas que constituyen las partículas de dicha población, pero en la que al menos uno de los monómeros de la misma categoría (ya sea A o B) que forman P₁ y P₂ son diferentes entre sí.

30 En una realización, la cantidad de monómeros de la composición polimérica polimodal de las categorías A y B es al menos un 80 % en peso de la cantidad total de monómeros presentes en la composición, y la proporción de monómeros en la categoría A con respecto a la categoría B está comprendida entre un 20 % y un 80 %, y además la proporción de monómeros en la categoría B con respecto a la categoría A está comprendida entre un 80 % y un 20 %, basado en el peso combinado de los monómeros A y B.

35 En una realización preferida, la cantidad total de monómeros de la composición polimérica polimodal de las categorías A y B es un 90 % en peso de la cantidad total de monómeros y la proporción entre la cantidad de monómeros de la categoría A y la categoría B es de un 20 % a un 80 % en peso o la proporción de la cantidad de monómeros de la categoría B con respecto a la categoría A es de un 20 % a un 80 % en peso.

40 En otra realización preferida, la composición polimérica polimodal comprende además (c) hasta un 15 % de otros monómeros que también pueden estar seleccionados entre las categorías A y B, hasta un 5 % de monómeros funcionales que contienen funcionalidad de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico, monómeros poliinsaturados, epoxi, hidroxilo, amino, amido, di-carbonilo y siloxano, y hasta un 5 % de componentes tensioactivos, incluidos tensioactivos aniónicos y no iónicos, coloides solubles en agua y polielectrolitos capaces de estabilizar las partículas poliméricas en el medio acuoso.

45 La composición polimérica resultante es una dispersión polimérica con un elevado contenido en sólidos y baja viscosidad que posee por sí misma o proporciona una combinación de rendimiento mejorado de formación de bloques, resistencia al agua, respuesta espesante y dureza a la formulación de revestimiento resultante. Además, cuando se utiliza como aglutinante para la impregnación de papel, se mejora la resistencia al agua.

50 Se proporciona un efecto sinérgico por medio de una combinación específica de diferentes poblaciones de partículas poliméricas (P₁, P₂), en el que estas poblaciones contienen partículas que tienen diferentes combinaciones monoméricas e incluyen una población de partículas grandes (población P₁) con una combinación monomérica heterogénea, con el fin de lograr un mejor rendimiento de una o más propiedades específicas de dicha composición polimérica acuosa.

Según la presente invención, se aprecia que el rendimiento de estos polímeros de baja viscosidad (polimodales)

mejora cuando una población de partículas grandes (población P_1) de la dispersión tiene una combinación monomérica heterogénea.

La composición polimérica polimodal con partículas tanto homogéneas como heterogéneas según la presente invención se puede producir mediante una polimerización en emulsión por radicales de multietapa. De este modo, otra realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir la composición polimérica según la presente invención, que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar por separado un polímero seminal que tiene un tamaño promedio de partícula de 20 nm a 200, proporcionando una primera emulsión monomérica que comprende los monómeros A1 y B1, y proporcionando una segunda emulsión monomérica que comprende los monómeros A2 y B2, respectivamente,
- 10 polimerizar la primera emulsión monomérica mediante polimerización en emulsión por radicales en un medio de polimerización acuoso que contiene un primer polímero seminal;
- añadir un segundo polímero seminal y la segunda emulsión monomérica al medio de polimerización; y
- polimerizar la segunda emulsión monomérica en presencia del primer polímero preparado, y el segundo polímero seminal para producir partículas de poblaciones P_1 y P_2 .

- 15 En el estado de la técnica, las expresiones "morfología de núcleo-cubierta", "estructura de núcleo-cubierta", "partículas de núcleo-cubierta", "composición de núcleo-cubierta", "partículas de multicapa", "partículas heterogéneas" se utilizan generalmente de manera indistinta y hacen referencia a una partícula polimérica cuya estructura y/o composición química (por ejemplo, composición y/o cantidad de monómero) cambia del centro a la superficie de la partícula y, como resultado de ello, estas zonas dispares pueden tener diferentes propiedades físicas y químicas. Estos polímeros se producen por medio del método de polimerización en emulsión de multietapa seminal y por medio de alimentación de diferentes tipos de composiciones monoméricas en emulsión al medio de polimerización, en diferentes etapas del proceso de polimerización. La estructura de estos polímeros de multicapa constituye la unión y/o atracción química y/o física entre el(los) polímero(s) que forma(n) la parte central (capa interna) y el(los) polímero(s) que forma(n) la parte de cubierta (capa externa). Por consiguiente, los términos "núcleo" y "cubierta" hacen referencia al contenido polimérico del interior y el exterior de la partícula, respectivamente. Durante la mayor parte del tiempo, el uso de dichos términos no se debe interpretar en el sentido de que las partículas poliméricas exhiban precisamente una interfaz distinta en una posición determinada a lo largo del gradiente desde el centro hasta la superficie de la partícula o entre los polímeros del núcleo y la cubierta de la partícula. Sin embargo, en teoría, esto es exactamente lo que se pretende, aunque puede haber algunas desviaciones de la teoría en los resultados experimentales. Por tanto, la estructura o composición polimérica de estas partículas de núcleo-cubierta puede cambiar a lo largo de cualquier radio de la partícula sin tener una interfaz distinta. En la mayoría de las realizaciones preferidas del estado de la técnica, la diferencia en la estructura y composición de núcleo y cubierta se puede caracterizar de tal manera que la transición del núcleo a la cubierta se pueda determinar en un intervalo a lo largo del radio.

- 35 Como se usa en la presente memoria y a lo largo de toda la memoria descriptiva, la expresión "partícula(s) heterogénea(s)" no se refiere en absoluto a partículas de núcleo-cubierta o de multicapa. Hay dos poblaciones principales de partículas en la composición polimérica polimodal según la presente invención:

- i) Las cadenas poliméricas que constituyen las partículas de la población con menor tamaño de partícula (P_2) son esencialmente homogéneas en combinación monomérica. La composición monomérica homogénea significa que las cadenas poliméricas dentro de estas partículas tienen las mismas proporciones monoméricas y esos monómeros se distribuyen de la misma manera por todas las cadenas poliméricas, con diferencias menores no deseadas que se pueden atribuir al propio proceso de polimerización en emulsión por radicales.

- ii) Las cadenas poliméricas que constituyen las partículas de la población con mayor tamaño de partícula (P_1) no son homogéneas en cuanto a combinación monomérica. Habrá cadenas poliméricas en las que un dominio de la cadena polimérica está compuesto por la combinación monomérica de una primera etapa de polimerización, mientras que otro dominio de la misma cadena está constituido por la combinación monomérica de una segunda etapa de polimerización. También habrá, dentro de las mismas partículas grandes, cadenas poliméricas constituidas únicamente por la combinación monomérica de la primera etapa, así como cadenas poliméricas constituidas por la combinación monomérica de la segunda o tercera etapa. Esto se logra utilizando diferentes combinaciones monoméricas procedentes de diferentes categorías monoméricas A y B, en diferentes etapas del proceso de polimerización, donde el valor de T_g de los homopolímeros formados por los monómeros de la categoría A es superior a 15 °C y el valor de T_g de los homopolímeros formados por los monómeros de la categoría B está por debajo de -15 °C. Dado que la diferencia de T_g y la naturaleza hidrófoba de las diferentes combinaciones monoméricas utilizadas en las diferentes etapas de polimerización son pequeñas, no se formarán interfases o regiones distintas en las partículas. Por lo tanto, las partículas que tienen una combinación monomérica heterogénea a lo largo de las cadenas poliméricas, se denominan partículas heterogéneas en toda la memoria descriptiva para diferenciarlas de las partículas de multicapa o de las partículas de capa nuclear que tienen distintas interfases o regiones dentro de sí mismas debido a T_g y/o diferencias significativas de naturaleza hidrófoba.

Por tanto, la expresión "partícula heterogénea" como se usa en la presente memoria y en toda la memoria descriptiva

hace referencia a una partícula con una combinación monomérica no uniforme sin interfaz distinta, capas o regiones separadas a lo largo de un radio desde el centro hasta la superficie de la partícula. Cuando en cualquiera de las etapas de polimerización se utilizan pequeñas cantidades (típicamente menos de un 5 % basado en la cantidad monomérica total en esa etapa de polimerización) de un prepolímero (polímero seminal o preforma), esa semilla no se tiene en cuenta para las definiciones proporcionadas con anterioridad.

Como se usa en la presente memoria y en toda la memoria descriptiva, el término "polimodal" significa que hay dos o más poblaciones diferentes de partículas en la composición/dispersión y las partículas de cada población, discriminadas según las fracciones másicas, difieren de la otra población con respecto al tamaño de partícula.

La composición polimérica polimodal con partículas homogéneas, así como heterogéneas según la presente invención resulta especialmente útil como emulsión polimérica acuosa de baja viscosidad que tiene un elevado contenido en sólidos en formulaciones de revestimiento, en las cuales se requiere una excelente formación de bloques, resistencia al agua, respuesta espesante, dureza para soportar condiciones difíciles, humedad excesiva y otros desafíos. Las composiciones poliméricas polimodales se utilizan especialmente en diversas aplicaciones tales como revestimientos, pinturas, papeles, materiales no tejidos, materiales textiles, tintas, saturantes, etc.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se basa en la combinación específica de poblaciones de partículas poliméricas grandes y pequeñas, en las que estas poblaciones contienen partículas que tienen diferentes composiciones monoméricas. La población de partículas grandes tiene una composición monomérica heterogénea, con el fin de lograr un mejor rendimiento de una o más propiedades específicas de la composición de emulsión polimérica acuosa descrita con anterioridad. Como se usa en la presente memoria y en toda la memoria descriptiva, "población grande" o "partículas grandes" se refieren a partículas que tienen un tamaño promedio de partícula de más de 250 nm. El tamaño promedio de partícula viene determinado por medio de difracción láser, en particular mediante el uso del dispositivo Zetasizer Nanoseries Zen modelo 1600. "Partículas pequeñas", "población pequeña", "partículas finas" o "población fina" se refieren a partículas que tienen un tamaño promedio de partícula inferior a 250 nm.

La composición polimérica polimodal con partículas homogéneas, así como heterogéneas según la presente invención se puede producir usando polimerización en emulsión por radicales con adición retardada. La expresión "polímero seminal" como se usa en la presente memoria se refiere a una dispersión polimérica acuosa que tiene partículas finamente divididas. Se puede preparar por medio del método de polimerización en emulsión. El tamaño promedio de partícula de las partículas poliméricas seminales está típicamente entre 10 nm y 100 nm, preferiblemente entre 25 nm y 75 nm. Los tamaños promedio de partícula polimérica seminal pueden ser de hasta 150 nm o incluso de hasta 200 nm. En diferentes realizaciones de la presente invención, se pueden usar polímeros seminales que tienen diferentes tamaños promedio de partícula para obtener la distribución de tamaño de partícula resultante de la composición polimérica polimodal. En realizaciones particulares de la presente invención, en el mismo proceso también se pueden usar polímeros seminales que tienen diferentes tamaños promedio de partícula. El tamaño de partícula seminal es muy importante para controlar la distribución de tamaño de partícula de la composición polimérica polimodal resultante. El polímero seminal resultante se usa en primer lugar en la etapa de inicio de la polimerización.

Antes de la polimerización, se deben preparar las emulsiones monoméricas en dos recipientes separados equipados con un agitador. Se requieren dos recipientes separados ya que la segunda composición monomérica de emulsión, que es diferente de la primera emulsión monomérica, debería estar lista para su adición a la primera emulsión monomérica. Aparte del agua desionizada, los tensioactivos se utilizan comúnmente en ambos recipientes. La mezcla de agua/tensioactivo se puede agitar con un agitador de alta cizalladura. Para preparar las composiciones monoméricas de emulsión, los monómeros se añaden lentamente a la mezcla de agua/tensioactivo con suficiente agitación para preparar una pre-emulsión monomérica.

En la preparación de la primera emulsión monomérica, los monómeros están seleccionados entre la categoría A. La lista de monómeros de la categoría A comprende monómeros que forman homopolímeros de Tg superior a 15 °C. Algunos de los monómeros preferidos de esta lista son metacrilato de butilo (BMA), acetato de vinilo (VAM), estireno (Sty) acrilonitrilo (AN), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de glicidilo (GlyMA), metacrilato de hidroxietileno (HEMA), acrilamida (AM), metacrilamida (MAM) y (met)acrilato de isobornilo (IBMA). Los monómeros A₁ y A₂ seleccionados entre la lista de monómeros de categoría A más preferentemente son metacrilato de butilo (BMA), acetato de vinilo (VAM), estireno (Sty) acrilonitrilo (AN) y/o metacrilato de metilo (MMA). Metacrilato de metilo y estireno son los monómeros más preferidos a seleccionar entre la categoría A para los monómeros A₁ y A₂.

La lista de monómeros de la categoría B comprende monómeros que forman homopolímeros de Tg por debajo de -15 °C. Algunos de los monómeros preferidos de esta lista son acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), acrilato de butilo (BA), acrilato de etilo (EA), acrilato de octilo (OA), (met)acrilato de laurilo (LA), acrilato de isobutilo (i-BA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA). Los monómeros B₁ y B₂ seleccionados entre la lista de monómeros de categoría B son lo más preferentemente acrilato de butilo (BA), acrilato de etilo (EA) y acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA).

Tras completar todas las adiciones, la agitación debe continuar a una velocidad suficiente hasta que la emulsión monomérica resultante sea homogénea y su aspecto se vuelva viscoso y lechoso.

Los iniciadores de partida y retardados se preparan por medio de disolución en agua en recipientes adecuados antes

de iniciar la reacción de polimerización. Se pueden usar catalizadores que se conocen bien en la técnica anterior a modo de iniciador.

Se pueden usar métodos de polimerización retardada en emulsión por radicales y polimerización seminal para la etapa de inicio del proceso de polimerización. El papel del tensioactivo en el presente sistema consiste simplemente en evitar la coagulación, manteniendo la estabilidad de las partículas poliméricas. El agua desionizada se utiliza durante todo el proceso de polimerización. Para producir la composición polimérica que tiene una distribución de tamaño de partícula polimodal que comprende partículas heterogéneas, se emplea un proceso de multietapa. Preferentemente, se usa polimerización seminal. Antes de la primera etapa, el polímero seminal se produce mediante polimerización en emulsión. El tamaño de partícula del polímero seminal es importante pero su composición monomérica no resulta relevante para los fines de la invención. El papel de la semilla consiste en producir las distribuciones de tamaño de partícula deseadas. Al comienzo del proceso, el polímero seminal 1, la disolución de iniciador de partida y el agua se introducen en el reactor de manera inicial. Después de eso, la primera emulsión monomérica (Emulsión 1) y aproximadamente la mitad de la disolución de iniciador retardado se alimentan en paralelo al reactor. Tras el final de la primera alimentación, se añade el polímero seminal 2 al reactor. El polímero seminal 1 y el polímero seminal 2 pueden ser iguales o diferentes entre sí con respecto a la cantidad, tamaño de partícula y/o composición monomérica. La segunda alimentación comienza con el flujo paralelo de la segunda emulsión monomérica (Emulsión 2) y la disolución de iniciador retardada restante. Una vez finalizada la reacción de polimerización, es posible que se puedan aplicar reacciones redox para reducir cualquier monómero residual que no haya reaccionado. Una etapa de pospolimerización redox proporciona niveles más bajos de monómero residual y/o niveles más bajos de compuestos orgánicos volátiles para los sistemas de emulsión. Se pueden usar catalizadores y activadores que se conocen bien en la técnica anterior en la etapa de polimerización redox.

La adición de los polímeros seminales 1 y 2 al medio de polimerización en etapas particulares del proceso permite la formación de partículas que tienen diferentes tamaños de partícula. Asimismo, el flujo de emulsiones monoméricas con diferentes composiciones permite que las partículas tengan diferentes composiciones monoméricas.

La composición polimérica polimodal de base acuosa obtenida mediante dicho proceso comprende preferentemente de un 30 a aproximadamente un 70 por ciento en peso, más preferiblemente de un 40 por ciento o más de una fase sólida. Particularmente, la fase sólida es de un 60 a un 70 por ciento en peso. La fase sólida en total, sin diferenciar entre las partículas de diferente tamaño y diferente composición monomérica, es el producto de reacción de:

i) de un 20 % a un 80 % en peso de monómeros seleccionados entre la categoría B, tales como acrilato de 2-etilhexilo (2EHA), acrilato de butilo (BA), acrilato de etilo (EA), acrilato de octilo (OA), acrilato de laurilo (LA), acrilato de isobutilo (i-BA), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), metacrilato de isodecilo (IDMA) y mezclas de los mismos, *calculado sobre la cantidad monomérica combinada de A + B.*

ii) de un 80 % a un 20 % en peso de monómeros seleccionados entre la categoría A, tales como metacrilato de butilo (BMA), acetato de vinilo (VAM), estireno (Sty) acrilonitrilo (AN), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de glicidilo (GlyMA) metacrilato de hidroxietilo (HEMA), acrilamida (AM), metacrilamida (MAM) y metacrilato de isobutilo (i-BMA) y mezclas de los mismos, *calculado sobre la cantidad monomérica combinada de A + B.*

iii) de un 0,1 % a un 5 % en peso de monómeros funcionales que contienen funcionalidad de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico copolimerizable con dicho(s) monómero(s) A y B, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, AMPS, SVS, ácido crotónico, monómeros poliinsaturados, epoxi, hidroxilo, amino, amido, di-carbonilo y siloxano, y mezclas de los mismos; *calculado sobre la cantidad monomérica combinada de A + B.*

iv) hasta un 15 % en peso de monómeros seleccionados entre el grupo que comprende ésteres vinílicos, que incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y similares, ésteres C1 a C4 de ácido (met)acrílico, que incluyen metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, estireno y similares, monómeros de éster de ácido acrílico de alcoholes C2 a C16 y mezclas de los mismos, que incluyen preferentemente acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, 2-etilhexilo acrilato, acrilato de isononilo, acrilato de decilo y similares y también posiblemente entre la lista de monómeros de las categorías A y/o B,

v) de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1 % en peso de un iniciador capaz de iniciar la polimerización por radicales libres de los monómeros anteriores, tales como peróxidos (persulfato de potasio, persulfato de amonio, persulfato de sodio, agua oxigenada, hidroxiperóxido de terbutilo) y compuestos de azonitrilo sustituidos (iniciadores vazo) y mezclas de los mismos; también se pueden combinar con agentes reductores como sulfito de sodio, metabisulfito de sodio, ácido i-ascórbico, sulfoxilatos (como rongalite, brugolite), de nuevo calculados sobre la cantidad monomérica combinada de A + B.

vi) de un 0,1 a un 5 % en peso de emulsionantes y sustancias poliméricas solubles en agua o álcali, conocidas en la técnica por contribuir a estabilizar una dispersión en agua, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos seleccionados entre el grupo que comprende sulfatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de alquil arilo, sulfonatos de α -olefina, ésteres de fosfato de alquilo, sales de amonio cuaternario, sales de amina, sales de ácido graso o resina y derivados de óxido etileno y propileno, calculado sobre la cantidad monomérica

combinada de A + B.

vii) aproximadamente de un 0 a un 3 por ciento en peso de un agente de transferencia de cadena; calculado sobre la cantidad monomérica combinada de A + B.

5 (viii) opcionalmente de un 0 a un 5 por ciento en peso de un agente de reticulación; tal como un monómero poliinsaturado como divinilbenceno (DVB), metacrilato de alilo y similares *calculado sobre la cantidad monomérica combinada A + B.*

10 Según una realización preferida de la presente invención, la cantidad monomérica total de las categorías A y B es de un 80 % en peso de la cantidad monomérica total y la proporción de monómeros de la categoría A con respecto a la categoría B es de un 20 % a un 80 % en peso o la proporción de monómeros de la categoría B con respecto a la categoría A es de un 20 % a un 80 % en peso.

Según otra realización preferida de la presente invención, los monómeros B₁ y B₂ seleccionados entre la lista de monómeros de la categoría B son los mismos monómeros, donde los monómeros A₁ y A₂ seleccionados entre la lista de monómeros de categoría A son diferentes.

15 Según otra realización preferida de la presente invención, los monómeros A₁ y A₂ seleccionados entre la lista de monómeros de categoría A son los mismos monómeros donde los monómeros B₁ y B₂ seleccionados entre la lista de monómeros de categoría B son diferentes.

20 Por tanto, según la presente invención, los monómeros A₁ y A₂ pueden ser el mismo tipo de monómeros que se muestran en las realizaciones preferidas anteriores. Los monómeros B₁ y B₂ pueden ser también del mismo tipo de monómeros, como se muestra en las realizaciones preferidas anteriores. Sin embargo, según la presente invención cuando A₁ y A₂ son iguales, B₁ y B₂ deben ser diferentes. Similarmente cuando B₁ y B₂ son iguales A₁ y A₂ deben ser diferentes. No es parte de la presente invención que A₁ y A₂ sean monómeros iguales entre sí y al mismo tiempo B₁ y B₂ sean monómeros iguales entre sí.

Según una realización preferida de la presente invención, el monómero A₁ es metacrilato de metilo (MMA) y cuando A₂ no es igual que A₁, es estireno (Sty).

25 Según una realización preferida de la presente invención, el monómero B₁ es acrilato de butilo y cuando B₂ no es igual que B₁, es acrilato de etilo (EA) o acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA).

Como se ha mencionado anteriormente, la composición polimérica polimodal según la presente invención está compuesta por al menos dos poblaciones diferentes P₁ y P₂, en las que dichas dos poblaciones diferentes constituyen de manera conjunta al menos un 80 % en peso del contenido polimérico total de la composición polimérica.

30 La suma de las poblaciones P₁ y P₂ preferentemente constituye más de un 90 % en peso, más preferentemente más de un 95 % en peso, incluso más preferentemente un 100 % en peso, del contenido polimérico total del polímero.

En una realización preferida de la presente invención, la población con partículas grandes puede constituir más de un 70 por ciento en peso de la fase sólida que tiene un tamaño promedio de partícula de 250 a 750 nm, donde el 30 por ciento en peso restante de la población de partículas pequeñas es de 50 a 200 nm.

35 En otra realización preferida de la presente invención, la población con partículas grandes puede constituir un 75 por ciento en peso de la fase sólida que tiene un tamaño promedio de partícula de 250 a 750 nm, donde el 25 por ciento en peso restante de la población de partículas pequeñas es de 50 a 200 nm.

40 En otra realización preferida de la presente invención, la población con partículas grandes puede constituir un 60 por ciento en peso de la fase sólida que tiene un tamaño promedio de partícula de 250 a 750 nm, donde el 40 por ciento en peso restante de la población de partículas pequeñas es de 50 a 200 nm.

La presente invención se ilustra de manera adicional en los siguientes ejemplos de referencia y ejemplos de la invención sin limitación alguna a los mismos.

Ejemplos

45 Las diferentes realizaciones a modo de ejemplo se resumen y explican con detalle a continuación. El Ejemplo 5 es según la presente invención.

Ejemplo comparativo 1

Se ha utilizado el método de adición seminal (para distribución bimodal del tamaño de partícula) pero la composición monomérica solo incluye la estructura de la Emulsión 5.1 proporcionada a continuación.

Ejemplo comparativo 2

50 Se ha utilizado el método de adición seminal para obtener una distribución de tamaño de partícula bimodal, pero solo

se prepara una composición monomérica en un único recipiente de emulsión que comprende todos los monómeros de la Emulsión 5.1 y la Emulsión 5.2 con las mismas cantidades en total.

Ejemplo comparativo 3

5 No se ha utilizado el método de adición seminal, estructura monomodal con la misma composición monomérica que en el Ejemplo de Referencia 5.

Ejemplo comparativo 4

Se ha utilizado el método de adición seminal (distribución de tamaño de partícula bimodal), pero la composición monomérica solo incluye la estructura de la Emulsión 5.2 proporcionada a continuación.

Ejemplo 5

10 Realización de la invención para una composición polimérica bimodal que tiene partículas heterogéneas.

Ejemplo comparativo 1

Preparación de emulsiones monoméricas

15 Para la preparación de la Emulsión 1.1, se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 12 g de tensioactivo B** en 162 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente de emulsión equipado con un agitador. Se añadieron 400 g de acrilato de 2-etilhexilo, 360 g de metacrilato de metilo y 12,4 g de monómeros de ácido acrílico al mismo recipiente, respectivamente.

* El tensioactivo A es sulfato éter de alcohol graso, el grado de etoxilación de la sal sódica es de aproximadamente 30.

** El tensioactivo B es un semiéster de ácido sulfosuccínico de alcohol etoxilado disódico (C10-12).

20 La mezcla de agua-tensioactivo se colocó bajo agitación de alta cizalladura a 200 rpm en el recipiente. Los monómeros se añadieron lentamente a la mezcla de agua-tensioactivo con suficiente agitación para preparar una preemulsión monomérica. El tiempo de mezcla requerido fue de 10 minutos para todos los ensayos. Las emulsiones monoméricas resultantes fueron de apariencia homogénea, viscosa y lechosa.

Preparación de iniciador de partida y retardado

25 El iniciador de partida se preparó añadiendo 2,1 g de persulfato de amonio en 21 g de agua desionizada y se agitó utilizando una barra magnética. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor a las 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

30 Se utilizaron las polimerizaciones retardadas en emulsión por radicales y la polimerización seminal para la iniciación y el papel del tensioactivo en este sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas poliméricas. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando agua desionizada (DI). La semilla tenía un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm y se usó en la etapa de inicio de la polimerización para controlar la distribución del tamaño de partícula. Para el procedimiento de polimerización, se introdujeron inicialmente en el reactor 11 g de dispersión seminal de 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal), el iniciador de partida y agua. La emulsión monomérica (Emulsión 1.1) y el iniciador retardado se alimentaron en paralelo en dos corrientes, 35 ambas con el mismo tiempo de alimentación de 3 horas, utilizando una bomba peristáltica mediante un tubo de silicona. La velocidad de alimentación se controló de forma volumétrica. Las reacciones se llevan a cabo en un matraz de vidrio reactor de fondo redondo de 1 litro con un agitador mecánico y agitando a 180 rpm. El matraz de reactor estaba equipado con un condensador de reflujo, termopar y agitador metálico. La temperatura de polimerización se mantuvo en 84-86 °C y la velocidad de agitación se incrementó cuando fue necesario. Después de alimentar un 50 % de la 40 emulsión, se añadieron al reactor 34,5 g de dispersión seminal de 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal) para la formación de partículas pequeñas. Una vez finalizada la alimentación, el vaso de precipitados de la mezcla monomérica se lavó abundantemente con agua y se calentó posteriormente durante 30 min. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a 55 °C y se llevó a cabo la reacción post redox. Un proceso de pospolimerización redox proporciona niveles más bajos de monómero residual y/o niveles más bajos de compuestos orgánicos volátiles 45 de los sistemas de emulsión. Como par redox se seleccionaron hidroperóxido de t-butilo y sal sódica de un derivado de ácido sulfónico orgánico. En una etapa de neutralización, se utilizó una disolución de amoníaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente $7,0 \pm 0,5$. A continuación, se filtró el polímero en un recipiente adecuado.

Ejemplo comparativo 2

Preparación de emulsiones monoméricas

50 Para la preparación de la Emulsión 2.1, se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 12 g de tensioactivo B** en 162 g

de agua desionizada y se añadieron a un recipiente de emulsión equipado con un agitador. En el mismo recipiente se añadieron 230 g de acrilato de butilo y 12,4 g de ácido acrílico, 200 g de acrilato de 2-etilhexilo, 150 g de estireno, 180 g de metacrilato de metilo, respectivamente.

- 5 La mezcla de agua-tensioactivo se colocó bajo agitación de alta cizalladura a 200 rpm en el recipiente. Los monómeros se añadieron lentamente a la mezcla de agua-tensioactivo con suficiente agitación para preparar una preemulsión monomérica. El tiempo de mezcla requerido fue de 10 minutos para todos los ensayos. Las emulsiones monoméricas resultantes eran de aspecto homogéneo, viscoso y lechoso.

* El tensioactivo A es sulfato éter de alcohol graso, el grado de etoxilación de la sal sódica es de aproximadamente 30.

** El tensioactivo B es un semiéster de ácido sulfosuccínico de alcohol etoxilado disódico (C10-12).

- 10 Preparación de iniciador de partida y retardado

El iniciador se preparó añadiendo 2,1 g de persulfato de amonio a 21 g de agua desionizada y se agitó utilizando una barra magnética. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor a las 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

- 15 Se utilizaron polimerizaciones retardadas en emulsión por radicales y polimerización seminal para el inicio y el papel del tensioactivo en este sistema consiste en evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas poliméricas. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando agua desionizada (DI). El polímero seminal tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm y se usó en la etapa de inicio de la polimerización para controlar la distribución del tamaño de partícula. Para el procedimiento de polimerización, se introdujeron inicialmente en el reactor 11 g de dispersión seminal de 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal), el iniciador de partida y agua. La emulsión monomérica (Emulsión 2.1) y el iniciador retardado se alimentaron en paralelo en dos corrientes, ambas con el mismo tiempo de alimentación de 3 horas, utilizando una bomba peristáltica mediante un tubo de silicona. La velocidad de alimentación se controló de forma volumétrica. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz reactor de 1 litro, de vidrio y fondo redondo con un agitador mecánico y se agitó a 180 rpm. El matraz de reactor estaba equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador metálico. La temperatura de polimerización se mantuvo en 84-86 °C y la velocidad de agitación se incrementó en caso necesario. Después de alimentar un 50 % de la emulsión, se añadieron al reactor 34,5 g de una dispersión seminal de aproximadamente 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal) para la formación de partículas pequeñas. Una vez finalizada la alimentación, el vaso de precipitados de la mezcla monomérica se lavó abundantemente con agua y se calentó posteriormente durante 30 min. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a 55 °C y se aplicó la reacción post redox. Un proceso de pospolimerización redox proporciona niveles más bajos de monómeros residuales y/o niveles más bajos de compuestos orgánicos volátiles de los sistemas de emulsión. Como par redox se seleccionaron hidroperóxido de t-butilo/sal sódica de un derivado de ácido sulfónico orgánico. En una etapa de neutralización, se utilizó una disolución de amoniaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente $7,0 \pm 0,5$. A continuación, se filtró el polímero a un recipiente adecuado.

- 35 Ejemplo comparativo 3

Emulsión 3.1: Se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 6 g de tensioactivo B** en 81 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Se añadieron al mismo recipiente 200 g de acrilato de 2-etilhexilo, 180 g de metacrilato de metilo y 6,2 g de ácido acrílico, respectivamente.

- 40 Emulsión 3.2: Se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 6 g de tensioactivo B** en 75,6 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Se añadieron 230 g de acrilato de 2butilo, 6,2 g de ácido acrílico, 150 g de estireno al mismo recipiente, respectivamente. La única diferencia en este ejemplo fue llevar a cabo la reacción de polimerización sin adición de polímero seminal en la primera o en cualquier otra etapa del proceso de polimerización.

- 45 El polímero resultante tenía una distribución de tamaño de partícula monomodal, aunque se había utilizado la misma composición monomérica que en el Ejemplo de Referencia 5.

* El tensioactivo A es sulfato éter de alcohol graso, el grado de etoxilación de la sal sódica es de aproximadamente 30.

** El tensioactivo B es un semiéster de ácido sulfosuccínico de alcohol etoxilado disódico (C10-12).

Ejemplo comparativo 4

- 50 Igual que en el Ejemplo comparativo 1, pero la composición monomérica de la Emulsión 4.1 es diferente a la de la Emulsión 1.1.

Emulsión 4.1: se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 12 g de tensioactivo B** en 81 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Se añadieron al mismo recipiente 300 g de estireno, 12,4 g de ácido acrílico y 400 g de acrilato de butilo, respectivamente.

*El tensioactivo A es sulfato éter de alcohol graso, el grado de etoxilación de la sal sódica es de aproximadamente 30.

**El tensioactivo B es un semiéster de ácido sulfosuccínico de alcohol etoxilado disódico (C10-12).

Ejemplo 5

Preparación de emulsiones monoméricas

- 5 Emulsión 5.1: se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 6 g de tensioactivo B** en 81 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Se añadieron al mismo recipiente 200 g de acrilato de 2-etilhexilo, 180 g de metacrilato de metilo y 6,2 g de ácido acrílico, respectivamente.

- 10 Emulsión 5.2: se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 6 g de tensioactivo B** en 75,6 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Se añadieron al mismo recipiente 230 g de acrilato de butilo, 6,2 g de ácido acrílico y 150 g de estireno, respectivamente.

La mezcla de agua-tensioactivo se colocó bajo agitación de alta cizalladura a 200 rpm. Las mezclas monoméricas se añadieron lentamente a la mezcla de agua-tensioactivo con suficiente agitación para preparar una pre-emulsión monomérica. El tiempo de mezcla requerido fue de 10 minutos para todos los ensayos. Las emulsiones monoméricas resultantes eran de aspecto homogéneo, viscoso y lechoso.

- 15 *El tensioactivo A es sulfato éter de alcohol graso, el grado de etoxilación de la sal sódica es de aproximadamente 30.

**El tensioactivo B es un semiéster de ácido sulfosuccínico de alcohol etoxilado disódico (C10-12).

Preparación de iniciador de partida y retardado

- 20 El iniciador de partida se preparó mediante adición de 2,1 g de persulfato de amonio a 21 g de agua desionizada y se agitó utilizando una barra magnética. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor durante las 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

- 25 Se utilizaron polimerizaciones retardadas en emulsión por radicales y polimerización seminal para el inicio y el papel del tensioactivo en el presente sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas poliméricas. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando agua desionizada (DI). El polímero seminal tenía un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 50 nm y se usó en la etapa de inicio de polimerización para controlar la distribución de tamaño de partícula. Para el procedimiento de polimerización, se introdujeron inicialmente en el reactor 11 g de dispersión seminal de 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal), iniciador de partida y agua. La emulsión monomérica 5.1 (Emulsión 1) y la mitad del iniciador retardado se alimentaron en paralelo en dos corrientes, ambas con el mismo tiempo de alimentación de 1,5 horas, utilizando una bomba peristáltica mediante un tubo de silicona. La velocidad de alimentación se controló de forma volumétrica. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz reactor de 1 litro, de vidrio y fondo redondo con un agitador mecánico y se agitó a 180 rpm. El matraz de reactor estaba equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador metálico. La temperatura de polimerización se mantuvo en 84-86 °C y la velocidad de agitación se incrementó en caso necesario. Después de la primera alimentación, se añadieron al reactor 34,5 g de una dispersión seminal de aproximadamente 50 nm con un 33 % de contenido en sólidos (polímero seminal) para la formación de partículas pequeñas y la emulsión monomérica 5.2 (Emulsión 2) y el resto de iniciador retardado se alimentaron durante otras 1,5 horas. Después de toda la alimentación, el vaso de precipitados de mezcla monomérica se lavó abundantemente con agua y se calentó posteriormente durante 30 min. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción a 55 °C y se aplicó la reacción post redox. Un proceso de pospolimerización redox proporciona niveles más bajos de monómero residual y/o niveles más bajos de compuestos orgánicos volátiles para los sistemas de emulsión. Como par redox se seleccionaron hidroperóxido de t-butilo/sal sódica de un derivado de ácido sulfónico orgánico. En una etapa de neutralización, se utilizó una disolución de amoníaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente 7,0 ± 0,5. A continuación, el polímero se filtró a un recipiente adecuado.

Caracterización, análisis y ensayo

- 45 Las propiedades térmicas de los polímeros se midieron mediante calorímetros de barrido diferencial (Mettler Toledo, DSC 821e) en una atmósfera con flujo de aire desde -80 °C a una velocidad de barrido de 10 °C/min. El contenido en sólidos se midió secando las películas poliméricas a 150 °C durante 20 minutos después de filtrar en un filtro de 60 micrómetros. El peso de polímero (w1) y látex seco (w2) se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ en Sólidos} = w2 / w1 \times 100$$

- 50 El contenido de coágulo del látex polimérico se midió tras secar los sólidos filtrables de cualquier operación a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se midió el contenido de coágulo en peso de sólidos filtrables en 1 litro de dispersión polimérica. (ISO 4576)

Las mediciones de monómeros libres se llevaron a cabo en un HS-GC (Perkin Elmer, HS 40 XL, Auto System XL) con detector FID y se usó N₂ como gas portador.

La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield en condiciones ambientales mediante LVT 3/60 (ISO 3219).

El pH de los polímeros se determinó a temperatura ambiente según ISO 976 con un medidor de pH calibrado.

- 5 La tensión superficial de las dispersiones poliméricas se midió según el método del anillo de Du Nouy de acuerdo con la norma ISO 1409.

La resistencia al frotado en húmedo se midió según EN ISO 11998: 2006.

La dureza de la película de revestimiento se midió utilizando un Péndulo Persoz o König.

- 10 La evaluación de la dureza de las pinturas y revestimientos relacionados se realiza según EN ISO 1522:2006. El procedimiento según König se basa en la medición de la amortiguación de un péndulo que oscila sobre la película de pintura.

La respuesta de espesado de una emulsión polimérica es la respuesta de espesado lograda con la adición de la misma cantidad de espesantes a las formulaciones de pinturas (revestimientos) en las que se agregan diferentes tipos de polímeros.

- 15 El rendimiento de formación de bloques determina la capacidad de una pintura para resistir la adhesión a sí misma después de un período de tiempo determinado para el secado.

La resistencia al agua de un polímero en emulsión se mide aplicando la emulsión polimérica líquida de 200 micrómetros sobre un panel de vidrio. Después de 7 días de curado a temperatura ambiente, los paneles de vidrio se sumergen en agua. El blanqueamiento por agua de las películas poliméricas se compara con el convencional.

- 20 La resistencia al agua (en la aplicación de impregnación de papel) se midió mediante ensayo de Cobb. La muestra de ensayo de papel celulósico se cortó con dimensiones de 13,2 cm y 14 cm y se sumergió en un tanque lleno de polímero y se concedieron 10 segundos para la penetración. Se escurrió el exceso de polímero sobre papel mediante rodillos dobles y se ajustó el peso del revestimiento calculando la diferencia de peso entre el papel limpio y revestido. El papel revestido se secó en un horno eléctrico con sistema de circulación de aire a 140 °C durante 2 minutos. Se obtuvo un revestimiento seco de 20 g/m². La muestra de ensayo revestida se colocó en el aparato usado para el ensayo de Cobb, se vertieron 100 ml de agua desionizada en el anillo, que tenía un área de ensayo de 100 cm², lo más rápido posible y se esperó durante 45 segundos. A continuación, se vertió rápidamente el agua del anillo y se colocó la muestra de ensayo con precaución sobre una hoja con el lado húmedo hacia arriba. El agua sobrante se eliminó inmediatamente moviendo el rodillo manual una vez hacia atrás y una vez hacia adelante y se volvió a pesar para calcular los resultados de COBB.
- 25
- 30

Los resultados se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 1: Resultados del blanqueamiento por agua

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Rendimiento de blanqueamiento por agua después de 1 hora en agua*	4	2	1	5	1
Rendimiento de blanqueamiento por agua después de 5 horas en agua*	5	3	2	5	2
* 5 pero valor (blanco); 3 moderado (sin blanqueamiento, pero difuminado); 1 mejor valor (sin blanqueamiento)					

- 35 Los resultados del blanqueamiento por agua del Ejemplo 5 son mejores según los resultados "después de 1 hora" y entre moderado y el mejor valor según los resultados "después de 5 horas".

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Resistencia a la tracción (MPa)	4,86	2,00	6,95	1,85	3,43
Alargamiento (%)	621,91	997,45	879,13	1283,51	659,34
Módulo elástico (MPa)	1,88	1,00	1,56	0,89	1,74

ES 2 870 454 T3

Tabla 3: Formulación de pintura satinada PVC %35

Componente	Peso (gramos)
Agua	60,1
Natrosol HR 250	0,4
NaOH	1,0
Calgon N	0,6
Dispersante K 850	8,0
BYK 093	2,0
Kronos 2310	200,0
Turkcarb 75x	75,0
Agua	23,5
OW 2000	80,0
Agua	85,5
Aglutinante	460,0
Tafigel PUR 44	3,0
BYK 093	1,0
Total	1000

Tabla 4: Respuesta de espesado

	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4	Ej5
Cantidad de espesante	0,45 %	0,3 %	0,45 %	0,3 %	0,3 %
Viscosidad Brookfield inicial (sp 4/20-50-100 rpm)	5300 / 3100 / 1980	8950 / 5360 / 3480	5350 / 2980 / 1910	7800 / 4440 / 2980	11800 / 7080 / 4700
Viscosidad Brookfield durante la noche (sp 4/20-50-100 rpm)	6900 / 3940 / 2500	15100 / 9200 / 5750	8250 / 4080 / 2440	12400 / 7720 / 5000	13700 / 7960 / 5000
Estabilidad de almacenamiento (50 °C, 1 semana) Viscosidad Brookfield (mPa.s)	12800 / 7760 / 4800	18600 / 11100 / 7100	19500 / 12300 / 7750	16700 / 10700 / 6750	17100 / 10400 / 6450

- 5 La medición inicial de la respuesta al espesado es la mejor con el Ejemplo 5 de ensayo de patente. Los resultados de estabilidad durante la noche y durante el almacenamiento también son unos de los mejores con el Ejemplo 5 entre los otros ensayos. La combinación de todas las mediciones de respuesta al espesado muestra que esta propiedad mejora con la presente invención.

Tabla 5: Rendimiento de aplicación

	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4	Ej5
Opacidad (curado a 23 °C)	97,40 %	97,88 %	97,49 %	97,36 %	98,33 %
Brillo (20 °/60 °/85°)	6,1 / 18,6 / 71,5	9,0 / 35,9 / 82,0	4,8 / 9,7 / 60,8	7,5 / 30,2 / 72,6	8,8 / 33,7 / 79,6
Pérdida micrónica por resistencia al frotado ISO	6,11	2,89	5,98	1,90	2,99
Pérdida en g/m² por resistencia al frotado ISO	8,97	5,30	8,33	3,53	4,83
Formación de bloques a 23 °C, 3,5 horas, 2 kg	7-7	6-7	7-7	6-6	7-7
Formación de bloques a 50 °C, 3,5 horas, 2 kg (10: en iyi, 1: en kötü)	4-4	3-3	7-7	3-3	5-5
L-a-b (azul pigmentado)	63,28 / -15,02 / -36,53	63,17 / -15,58 / -37,45	63,78 / -15,29 / -36,69	61,27 / -15,10 / -37,06	62,26 / -15,52 / -36,75
Dureza Koenig el 1^{er} día	17 c, 23 s	10 c, 14 s	15 c, 21 s	11 c, 14 s	14 c, 19 s

	Ej1	Ej2	Ej3	Ej4	Ej5
(cuenta/segundos)					
Dureza Koenig al 3^{er} día (cuenta/segundos)	19c, 26 s	11c, 15 s	17c, 23 s	11c, 15 s	15c, 21 s

5 La combinación de medidas de opacidad, brillo, resistencia al bloqueo en la Tabla 5 muestra que el rendimiento de la película seca en términos de opacidad, brillo, resistencia a la formación de bloques son mejores en Ej. 5. Estos resultados muestran claramente que el rendimiento de película seca en términos de opacidad, brillo y resistencia a la formación de bloques mejoran con la presente invención.

Además, según la comparación visual, la resistencia a las manchas es buena en Ej. 5, especialmente para manchas de té, café, vino tinto y agua.

Además, la película seca de los Ejemplos 5 y 1 es menos pegajosa mientras que la de los Ejemplos 2, 3, 4 es pegajosa.

10 Los polímeros resultantes de los Ejemplos 1 a 5 también se aplican en impregnación de papel. Se ha obtenido una buena resistencia al agua con el Ejemplo 5 en comparación con los otros ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica polimodal formada mediante polimerización en emulsión por radicales de monómeros de categoría A, que forma homopolímeros con Tg superior a 15 °C y monómeros de categoría B que forma homopolímeros con Tg inferior a -15 °C caracterizada porque
- 5 la composición polimérica polimodal se compone de al menos dos poblaciones diferentes de partículas, difiriendo dichas poblaciones en el valor promedio de tamaño de partícula en al menos un factor de 2, en el que dichas dos poblaciones diferentes constituyen de manera conjunta al menos un 80 % en peso del contenido polimérico total de dicha composición y siendo la diferencia de Tg entre las dos poblaciones inferior a 20 °C, en la que
- 10 (a) una población P₂ está formada por al menos un 80 % en peso de partículas homogéneas que contienen cadenas poliméricas formadas por monómeros A₂ y B₂ donde el contenido total de dichos monómeros A₂ y B₂ de estas cadenas poliméricas es de al menos un 80 % en peso, y
- (b) una población P₁, distinta de P₂ en el valor promedio de tamaño de partícula y composición monomérica, cuyas partículas están formadas por cadenas poliméricas formadas predominantemente por monómeros A₁, B₁ y A₂, B₂ donde
- 15 dicha población P₁ está formada por al menos un 80 % en peso de monómeros seleccionados entre las categorías A y B, donde los monómeros de categoría A y categoría B no se copolimerizan de forma aleatoria, sino en un proceso secuencial en el que los monómeros A₂ y B₂ se polimerizan después de los monómeros A₁ y B₁, induciendo heterogeneidad composicional en aquellas cadenas poliméricas que constituyen las partículas de dicha población, pero donde al menos uno de los monómeros de la misma categoría (ya sea A o B) que forman P₁ y P₂ son diferentes entre sí.
- 20 2. La composición polimérica polimodal de la reivindicación 1, en la que la cantidad total de monómeros de las categorías A y B es al menos un 80 % en peso de la cantidad total de monómeros y la proporción de monómeros de categoría A con respecto a categoría B es de un 20 % a un 80 % en peso y, en consecuencia, la proporción de monómeros de categoría B con respecto a categoría A es de un 20 % a un 80 % en peso, basado en la cantidad combinada A + B.
- 25 3. La composición polimérica polimodal de la reivindicación 1 o 2, que comprende además hasta un 15 % de otros monómeros que también pueden estar seleccionados entre las categorías A y B, hasta un 5 % de monómeros funcionales que contienen funcionalidad de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico, monómeros poliinsaturados, epoxi, hidroxi, amino, amido, di-carbonilo y siloxano, y hasta un 5 % de componentes tensioactivos que incluyen tensioactivos aniónicos y no iónicos, coloides solubles en agua y polielectrolitos capaces de estabilizar las partículas poliméricas en el medio acuoso.
- 30 4. La composición polimérica de la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el monómero A₁ es metacrilato de metilo y cuando A₂ no es igual que A₁ es estireno y viceversa.
- 35 5. La composición polimérica de la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en la que el monómero B₁ es acrilato de butilo y cuando B₂ no es igual que B₁ es acrilato de etilo o acrilato de 2-etilhexilo y viceversa.
6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los monómeros B (B₁ y B₂) son acrilatos de alquilo y cuando son diferentes se diferencian en al menos 2 átomos de C.
7. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que B₁ y B₂ son monómeros iguales, pero A₁ y A₂ son diferentes.
- 40 8. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que A₁ y A₂ son monómeros iguales, pero B₁ y B₂ son diferentes.
9. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la suma de las poblaciones P₁ y P₂ constituye más de un 90 % en peso del polímero.
- 45 10. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la suma de las poblaciones P₁ y P₂ representa la población total de partículas presentes en la composición polimérica.
11. Uso de la composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como revestimiento, aglutinante en revestimientos tales como pinturas, aglutinantes para telas y materiales textiles no tejidos, saturantes, formulaciones de tinta, formulaciones de revestimiento para cuero y papel, impregnaciones para papel y adhesivos.
- 50 12. Un proceso para producir la composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:
- proporcionar por separado un polímero seminal que tiene un tamaño promedio de partícula de 20 nm a 200 nm, proporcionando una primera emulsión monomérica que comprende los monómeros A₁ y B₁, y proporcionando una

segunda emulsión monomérica que comprende los monómeros A₂ y B₂, respectivamente, polimerizar la primera emulsión monomérica mediante polimerización en emulsión por radicales en un medio de polimerización acuoso que contiene un primer polímero seminal; añadir un segundo polímero seminal y la segunda emulsión monomérica al medio de polimerización; y polimerizar la segunda emulsión monomérica, para producir partículas de poblaciones P₁ y P₂.

5 13. El proceso de la reivindicación 12, en el que los monómeros A₁ y B₁ se polimerizan al menos en un 90 % antes de añadir los monómeros A₂ y B₂ al medio de polimerización.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12, 13 o 14, que además comprende un tratamiento de pospolimerización redox para reducir el nivel de monómero residual por debajo de un 1 %.