

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 232**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2013** **PCT/US2013/024700**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013** **WO13119523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2013** **E 13746284 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2023** **EP 2825576**

54 Título: **Aglutinantes de látex poliméricos útiles en composiciones de revestimiento con contenido cero o bajo en COV**

30 Prioridad:

10.02.2012 US 201261597438 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2023

73 Titular/es:

ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US

72 Inventor/es:

WU, WENJUN;
GUO, JIHIU y
SCHNEIDER, JEFFREY A.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 947 232 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

Aglutinantes de látex poliméricos útiles en composiciones de revestimiento con contenido cero o bajo en COV

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a aglutinantes de látex poliméricos útiles para preparar composiciones de revestimiento que contienen niveles bajos o que están sustancialmente exentos de compuestos orgánicos volátiles (COV) tales como aditivos volátiles de congelación-descongelación, así como a métodos para preparar dichos aglutinantes de látex poliméricos y composiciones de revestimiento.

10 **Antecedentes de la invención**

Las composiciones de revestimiento de látex se utilizan en una variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, pinturas para diversos tipos de superficies.

El documento US 2009/0326142 A1 describe una dispersión acuosa de polímeros en forma de partículas estructuradas con un diámetro medio entre 70 y 300 nm que comprende al menos un primer polímero que presenta una temperatura de transición vítrea (Tg1) entre -50 °C y 0 °C, que representa del 30 al 70 % en peso del peso total de las partículas, y al menos un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg2) de entre 10 y 80 °C, que representa del 70 al 30 % en peso del peso total de las partículas, en donde el Tg2- Tg1 es mayor o igual a 40 °C.

El documento US 2011/015334 A1 se refiere a una mezcla de plásticos que comprende al menos un poliuretano termoplástico A) y al menos un poli(met)acrilato B) modificado por impacto, donde el poli(met)acrilato modificado por impacto comprende una fase dura cuya temperatura de transición vítrea es al menos 70 °C y una fase resistente cuya temperatura de transición vítrea es como máximo -10 °C, el tamaño medio de partícula de la fase resistente es como máximo de 130 nm y al menos una porción de la fase resistente tiene un enlace covalente a la fase dura.

El documento US 2007/299180 A1 describe una composición aglutinante polimérica adecuada para usar en un adhesivo, masilla, sellador o revestimiento, en donde el aglutinante polimérico es un producto de reacción de polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que comprende:

a) del 0,5 al 8,0 % por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de monómeros, monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un monómero funcionalizado con ácido carboxílico etilénicamente insaturado;

b) del 0,2 al 2,0 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, de al menos un monómero de tensioactivo polimerizable;

c) del 0 al 2,0 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, de al menos un metacrilato de polialquilenglicol; y

d) del 0,2 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, de un tensioactivo de alcohol graso de polioxilalquilato aniónico.

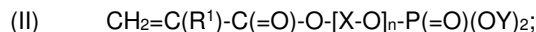
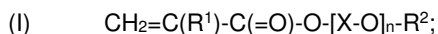
Sin embargo, tales composiciones se reconocen como potencialmente inestables cuando se exponen a ciclos de congelación-descongelación. Es decir, la congelación y el calentamiento repetidos de las composiciones de revestimiento de látex con frecuencia pueden producir la desestabilización del polímero disperso en el látex (lo que provoca, por ejemplo, la formación de gel). Este, por supuesto, es un problema importante ya que se espera que estas composiciones de revestimiento estén expuestas a un amplio intervalo de temperaturas durante el envío y el almacenamiento. Por este motivo, se han formulado diversos aditivos de congelación-descongelación en composiciones de revestimiento de látex para mejorar su resistencia a dichos ciclos de temperatura. Tradicionalmente, estos aditivos han incluido compuestos de peso molecular relativamente bajo, tales como alcoholes y glicoles.

Sin embargo, en los últimos años, dichos aditivos de congelación-descongelación de bajo peso molecular se han cuestionado puesto que muchos se clasifican como compuestos orgánicos volátiles (COV). Las regulaciones ambientales de muchos lugares limitan el nivel de COV que puede estar presente en las composiciones de revestimiento. Por esta razón, se ha realizado un esfuerzo por desarrollar diversas formulaciones nuevas que se califican como de cero o bajo contenido en COV, pero que siguen cumpliendo los requisitos de estabilidad durante la congelación-descongelación esperados en la industria.

60 **Resumen de la invención**

La presente invención es como se define en las reivindicaciones.

La presente invención proporciona un polímero de emulsión multifásico que comprende al menos un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C y al menos un polímero de fase blanda que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y al menos 20 °C inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura, en donde el polímero de fase dura es un copolímero de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un (met)acrilato que contiene oxialquileo correspondiente a la fórmula (I) o (II) o una mezcla de los mismos:



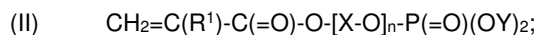
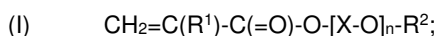
en donde R¹ es H o CH₃, R² es H o un grupo alquilo Ci-Cs, cada X es independientemente -(CH₂)₂-, -CH₂CH(CH₃)- o bien -CH(CH₃)CH₂-, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino, y n es un número entero de 1 a 30. Tales polímeros de emulsión multietapa son útiles en la formulación de composiciones de revestimiento de látex que tienen un contenido bajo o cero de COV y siguen teniendo buena estabilidad durante la congelación-descongelación. Las composiciones de revestimiento de látex que incluyen los polímeros de emulsión multietapa de la presente invención también tienen capacidad de conformación de películas a baja temperatura y resistencia al bloqueo.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un aglutinante de látex polimérico útil en una composición de revestimiento de látex de contenido cero o bajo contenido COV que comprende el polímero de emulsión multifásico mencionado anteriormente en forma de partículas de látex, agua y al menos un emulsionante.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de revestimiento de látex de contenido cero o bajo en COV, que comprende el aglutinante de látex polimérico mencionado anteriormente y al menos un pigmento.

La invención también proporciona un método para fabricar un aglutinante de látex polimérico, que comprende:

(a) copolimerizar una emulsión acuosa de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un (met)acrilato que contiene oxialquileo correspondiente a la fórmula (I) o (II) o una mezcla de los mismos:



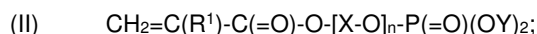
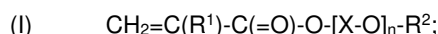
en donde R¹ es H o CH₃, R² es H o un grupo alquilo Ci-Cs, cada X es independientemente

-(CH₂)₂-, -CH₂CH(CH₃)- o -CH(CH₃)CH₂-, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino y n es un número entero de 1 a 30, para formar un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C;

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

en donde el polímero de fase dura tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C y el polímero de fase blanda tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y al menos 20 °C inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura.

La presente invención proporciona además un polímero de emulsión multifásico que comprende al menos dos dominios poliméricos preparados mediante una polimerización en emulsión multietapa en la que se producen polimerizaciones en etapas posteriores en presencia de la primera etapa y etapas posteriores y en el que uno de los dominios poliméricos comprende un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C y otro de los dominios poliméricos comprende un polímero de fase blanda que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y al menos 20 °C inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura, en donde el polímero de fase dura es un copolímero de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un (met)acrilato que contiene oxialquileo que corresponde a la fórmula (I) o (II) o una mezcla de los mismos:



en donde R¹ es H o CH₃, R² es H o un grupo alquilo Ci-Cs, cada X es independientemente

-(CH₂)₂-, -CH₂CH(CH₃)- o -CH(CH₃)CH₂-, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino y n es un número entero de 1 a 30.

Descripción detallada de la invención

Las partículas de polímero del látex de esta invención pueden caracterizarse como polímeros multietapa que tienen una fase (dominio) de polímero blando (baja Tg) y una fase (dominio) de polímero duro (Tg alta), que se preparan mediante una polimerización en emulsión multietapa en la que se producen etapas de polimerización posteriores en presencia de las primera y posteriores fases de polímeros de la etapa. Generalmente, las polimerizaciones son polimerizaciones en dos etapas en las que cualquier etapa puede producir la fase de polímero blando o duro. En una realización deseable de la invención, se forma primero la fase de polímero duro, seguido de la fase de polímero blando. Como se determina por métodos de calorimetría diferencial de barrido convencionales, la fase de polímero blando puede tener, por ejemplo, una Tg en el intervalo de 0 a -70 °C y la fase de polímero duro puede tener, por ejemplo, una Tg en el intervalo de 0 a 100 °C o 10 a 90 °C (inclusive). En una realización de la invención, habrá una diferencia en los valores de Tg entre las dos fases de 20 a 100 °C.

La fase de polímero blando es una fase interna (núcleo) dentro de las partículas de polímero y la fase de polímero duro es una fase externa (envoltura).

El tamaño de las partículas de polímero puede variar. Sin embargo, en diversas realizaciones deseables de la invención, las partículas tienen un diámetro promedio inferior a 350 nm, o inferior a 300 nm, o inferior a 250 nm, o inferior a 200 nm o inferior a 100 nm (inclusive). El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula pueden analizarse usando Nanotrak UPA 150 (de Microtrac Inc.) para proporcionar tamaños de partícula promediados en volumen según técnicas de dispersión de luz dinámica.

La fase de polímero blando representa del 90 % al 40 % en peso, o del 80 % al 50 % en peso, del polímero total presente en las partículas de polímero (inclusive). La fase de polímero duro representa del 10 % al 60 % en peso, o del 20 % al 50 % en peso, del polímero total presente en las partículas de polímero (inclusive). El total del % en peso de la fase de polímero blando y el % en peso de la fase de polímero duro es del 100 %.

La fase de polímero blando puede prepararse como un homopolímero o como un copolímero a partir de monómeros etilénicamente insaturados (por ejemplo, monómeros que contienen vinilo o (met)acrílico u otros monómeros que contienen dobles enlaces carbono-carbono polimerizables). La fase de polímero duro, como se explicará con más detalle a continuación, es un copolímero de al menos un monómero que contiene oxialquileo y al menos un monómero adicional (distinto de un monómero que contiene oxialquileo) que es un monómero etilénicamente insaturado tal como un monómero que contiene vinilo o (met)acrílico. La elección particular de monómeros para cualquier fase dependerá, entre otras consideraciones, del valor de Tg deseado para la fase. Se pueden calcular las temperaturas de transición vítrea de las fases de polímero utilizando la ecuación de Fox:

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

donde W(a) y W(b) son las fracciones en peso de los 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, incluyendo J. Brandup y E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2ª ed., John Wiley & Sons, Nueva York, págs. 139-192 (1975).

Los ejemplos adecuados de monómeros etilénicamente insaturados incluyen monómeros que contienen vinilo y (met)acrílico tales como los ésteres alquílicos (en particular, los ésteres de alquilo C1-C18, donde el grupo alquilo es lineal o ramificado) de ácido acrílico y metacrílico tal 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 de alquilo sustituidos con halo e hidroxilo de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de α-cloroetilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; ésteres de vinilo 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 crotónico, monoésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 insaturados tales como monometilmaleato y monoetilmaleato, 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, N-(2-acetoacetoxietil) (met)acrilamida, 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 de alilglicidilo; cloruro de vinilo; olefinas tales como etileno; dienos tales como butadieno.

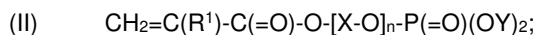
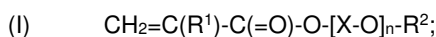
Para mejorar la adhesión en húmedo de la composición de revestimiento de látex final, bien uno o bien otro, o tanto el polímero de fase blanda como el polímero de fase dura, pueden comprender un monómero de adhesión en húmedo, o una combinación de monómeros de adhesión en húmedo. Estos monómeros son bien conocidos en la técnica e incluyen monómeros funcionalizados con amino, urea y ureido etilénicamente insaturados tales como acrilato y metacrilato de aminoetilo, y 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-dimetilaminometil acrilamida y metacrilamida, N-(4-morfolino-metil) acrilamida y metacrilamida, vinilimidazol, vinilpirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil)etilen-urea, N-(2-metacrililoxiacetamidoetil)-N,N'-etilenurea, alilalquiletilen-urea, N-metacrilamidometil urea, N-metacrililoil urea, metacrilato de 2-(1-imidazolil) etilo, N-(metacrilamido) etiletilen-urea (Sipomer WAM II, Rhodia) y monómero de alil-ureido de adhesión en húmedo (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 del 0,2 % al 2,0 % en peso del polímero total.

Para reducir la mezcla entre las dos fases de polímero y mejorar la resistencia al bloqueo de las formulaciones de recubrimiento, cualquiera o ambas de las fases pueden comprender un nivel bajo de un monómero de reticulación multifuncional que tenga dos o más dobles enlaces de carbono-carbono polimerizables por molécula, tales como vinilo o acrilato o metacrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, acrilatos y metacrilatos multifuncionales, y metileno-bis-acrilamida. El monómero multifuncional puede estar presente en una cantidad del 0,01 % al 5 % en peso del polímero total.

Cuando cualquiera o ambos de los polímeros que constituyen las fases comprenden uno o más monómeros que contienen carbonilo (tales como un monómero que tiene una funcionalidad acetoacetato), las reacciones de reticulación que implican estos monómeros pueden lograrse añadiendo agentes de reticulación reactivos con carbonilo o compuestos al polímero. Los ejemplos de compuestos reactivos con carbonilo incluyen aminas polifuncionales, hidrazina, alquildihidrazinas, éteres de alquilen dioxima y dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos. La reticulación de los polímeros puede tener lugar durante el secado de una película de la composición de revestimiento de látex.

Los agentes de transferencia de cadena que incluyen mercaptanos, polimercaptanos, alcoholes y compuestos de halógeno pueden, si se desea, usarse en la mezcla de polimerización para moderar el peso molecular del polímero. Los agentes de transferencia de cadena pueden usarse en cualquier etapa de la polimerización en dos etapas.

El polímero de fase dura es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado (tal como cualquiera de los monómeros que contienen vinilo y acrílico anteriormente mencionados, incluyendo mezclas de los mismos) y un segundo monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo acrilato o metacrilato, así como uno o más grupos oxialquileno por molécula tales como grupos oxietileno y/u oxipropileno. El (met)acrilato que contiene oxialquileno puede corresponder a la fórmula (I) o (II):



en donde R^1 es H o CH_3 , R^2 es H o un grupo alquilo Ci-Cs (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, etc.), cada X es independientemente $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino (por ejemplo, Na, K), y n es un número entero de entre 1 a 30 (o 2 a 25 o 3 a 20). Se pueden utilizar mezclas de diferentes (met)acrilatos que contengan oxialquileno.

Por lo tanto, el (met)acrilato que contiene oxialquileno puede ser un mono(met)acrilato de polietilenglicol y/o un éster de fosfato de un mono(met)acrilato de polietilenglicol. Dichos monómeros son bien conocidos en la técnica y pueden obtenerse fácilmente de fuentes comerciales. Por ejemplo, se pueden utilizar los ésteres de fosfato de mono(metacrilato) de polietilenglicol comercializados por Rhodia con el nombre comercial Sipomer® PAM. Se pueden preparar los monómeros correspondientes a la Fórmula (I) haciendo reaccionar epóxidos tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno con ácido (met)acrílico y luego haciendo reaccionar opcionalmente el grupo hidroxilo terminal para formar un grupo éter de alquilo. Se entiende que los monómeros preparados por dicho método pueden ser mezclas de compuestos que tienen diferentes valores n.

La cantidad del (met)acrilato que contiene oxialquileno en el copolímero de la fase de polímero duro puede variarse según sea necesario para lograr la combinación deseada de propiedades en la composición de revestimiento de látex final que se formula usando el polímero de emulsión multietapa. Por ejemplo, se puede incorporar una cantidad de (met)acrilato que contiene oxialquileno que es eficaz para mejorar la estabilidad durante la congelación-descongelación de la composición de revestimiento de látex en comparación con una composición de revestimiento de látex preparada usando un polímero de emulsión multifase análogo donde el polímero de fase dura no contiene ningún (met)acrilato que contenga oxialquileno. Al mismo tiempo, sin embargo, debe evitarse el uso de proporciones excesivas del (met)acrilato que contenga oxialquileno; por ejemplo, el valor de Tg deseado para la fase de polímero

duro puede ser difícil de lograr si está presente una cantidad relativamente alta de (met)acrilato que contiene oxialquileno en el copolímero. Típicamente, los niveles adecuados de (met)acrilato que contiene oxialquileno en el copolímero de fase dura serán del 0,5 al 10 % en peso o del 1 al 8 % en peso.

5 En una realización de la presente invención, el copolímero presente en la fase dura es un copolímero de uno o más (met)acrilatos de alquilo (por ejemplo, una mezcla de acrilato de butilo y metacrilato de metilo), ácido metacrílico, un monómero de adhesión en húmedo tal como metacrilato de hidroxietiltilenurea (HEEUMA) y un (met)acrilato que
10 contiene oxialquileno según la Fórmula (I) o (II), seleccionándose las proporciones relativas para proporcionar una Tg dentro del intervalo de 0 °C a 100 °C. Por ejemplo, el copolímero de fase dura puede ser un copolímero del 35-45 % en peso de acrilato de butilo, 45-55 % en peso de metacrilato de metilo, 2-6 % en peso de ácido metacrílico, 1-8 % en peso de monómero de adhesión en húmedo y 1-8 % en peso de monómero de Fórmula (I) o Fórmula (II), correspondiendo el total al 100 %.

15 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 inferior a 0 °C que es al menos 20 °C inferior a la Tg del copolímero presente en la fase dura. Por ejemplo, el copolímero de fase blanda puede ser un copolímero del 50-65 % en peso de acrilato de butilo y 35-50 % en peso de metacrilato de metilo, correspondiendo el total al 100 %.

20 En un proceso típico en dos etapas, los monómeros para la fase de polímero duro o blando se polimerizan en emulsión a un tamaño de partícula promedio de (por ejemplo) 25-150 nm, después de lo cual la carga monomérica para la otra fase polimérica se introduce en el medio de polimerización y se polimeriza en presencia de las partículas de polímero de primera fase al tamaño de partícula final promedio deseado, por ejemplo, menos de 350 nm. Como es bien conocido en la técnica, el control del tamaño de partícula de látex puede lograrse mediante una variedad de técnicas, cualquiera de las cuales puede aplicarse a la polimerización multietapa.

25 La polimerización de la primera fase de polímero se puede lograr mediante procedimientos conocidos de la polimerización en emulsión acuosa. El monómero o comonómeros a emplear en la preparación de las partículas de polímero del primer dominio se dispersan en agua con agitación suficiente para emulsionar la mezcla. El medio acuoso también puede contener un catalizador de polimerización mediante radicales libres, un agente emulsionante (es decir, tensioactivo) u otros ingredientes conocidos y convencionalmente empleados en la técnica como auxiliares de polimerización en emulsión.

30 Los catalizadores que pueden usarse para producir la polimerización mediante radicales libres incluyen iniciadores térmicos, así como sistemas iniciadores redox compuestos por un agente oxidante y un agente reductor. Los catalizadores de polimerización mediante radicales libres adecuados son catalizadores conocidos por fomentar 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
40 que se activan en la fase acuosa mediante un agente reductor soluble en agua. Dichos catalizadores se emplean en una cantidad catalítica suficiente para producir la polimerización. Como regla general, una cantidad catalítica varía desde aproximadamente 0,01 % a 5 % en peso basado en los monómeros totales a polimerizar. Como alternativa al calor o compuestos catalíticos para activar la polimerización, se pueden emplear otros medios de producción de radicales libres, tales como la exposición a radiación activadora.

45 Los agentes emulsionantes adecuados incluyen emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos usados habitualmente en la polimerización en emulsión. Normalmente, se utiliza al menos un emulsionante aniónico y también se pueden utilizar uno o más emulsionantes no iónicos. Los emulsionantes aniónicos representativos son los alquil aril sulfonatos, los alquilsulfatos de metales alcalinos, los ésteres alquílicos sulfonados y los jabones de ácidos grasos. Los ejemplos específicos incluyen dodecilbenceno sulfonato de sodio, butilnaftaleno sulfonato de sodio, lauril sulfato de sodio, dodecil difenil éter disulfonato de disodio, n-octadecil sulfosuccinato disódico y dioctil sulfosuccinato de sodio. Los agentes emulsionantes se emplean en cantidades para lograr una emulsificación adecuada y proporcionar un tamaño de partícula y una distribución del tamaño de partícula deseados.

50 Otros ingredientes conocidos en la técnica por ser útiles para diversos fines específicos en la polimerización en emulsión, tales como bases, ácidos, sales, agentes de transferencia de cadena y agentes quelantes, también pueden emplearse 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 segunda etapa se lleva a cabo tras la neutralización de la primera fase mediante una base tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio.

55 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 monómeros conocidos, tales como la adición continua de monómeros, la adición incremental de monómeros o la adición en una sola carga de toda la cantidad de monómeros. Toda la cantidad 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 de este, se puede añadir de forma continua o incremental durante el curso de la polimerización.

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

10 Después de la polimerización para formar las partículas de polímero de primer dominio, el látex puede filtrarse para eliminar cualquier coágulo previo y luego estabilizarse para el almacenamiento (en pendiente de uso posterior como las partículas de primer dominio dispersas en la polimerización de segunda etapa) mediante la adición de una pequeña cantidad de tensioactivo estabilizador conocido. En una realización, las etapas de filtración 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 de polímero 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 auxiliares de polimerización opcionales que se describen para la preparación de las primeras partículas de fase polimérica. Los segundos monómeros de fase polimérica pueden emulsionarse previamente en agua antes de combinarse con el medio acuoso que contiene las primeras partículas de fase polimérica. Se pueden añadir cantidades adicionales de uno o más catalizadores de polimerización mediante radicales libres a la vez 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 de polímero.

25 Después de la polimerización, el contenido de sólidos del látex de polímero 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 sobre una base de peso total.

30 Los tamaños de partícula adecuados se pueden lograr generalmente directamente a partir de la polimerización. Sin embargo, se puede emplear el cribado del látex resultante para eliminar partículas fuera del intervalo de tamaños deseado y para limitar así la distribución del tamaño de partícula. También se pueden emplear otras técnicas tales como mezclado con alto cizallamiento, molienda, molienda y homogeneización para modificar el tamaño de partícula o la distribución del tamaño de partícula, si así se desea.

35 La emulsión polimérica así obtenida es útil como componente aglutinante en la formulación de composiciones de revestimiento de látex tales como pinturas. Típicamente, la emulsión polimérica se utiliza en una composición de revestimiento de látex en una cantidad del 5 al 90 % en peso. El contenido de polímero de emulsión multifásico en una composición de revestimiento de látex (calculado sobre una base de sólidos secos) es típicamente del 20 al 75 % en peso.

40 Para diversas aplicaciones, a veces es deseable tener pequeñas cantidades de aditivos, tales como tensioactivos, dispersantes, espesantes, bactericidas, modificadores de pH y antiespumantes, incorporados en la composición de revestimiento de látex. Esto puede hacerse de manera convencional y en cualquier punto conveniente en la preparación de las composiciones de revestimiento de látex.

45 Las composiciones de revestimiento de látex de la invención incluyen menos del 0,1 % en peso de agentes anticongelantes volátiles basándose en el peso total de la composición de revestimiento acuosa. En otra realización, las composiciones de revestimiento de látex están sustancialmente exentas de agentes anticongelantes volátiles.

50 La composición de revestimiento de látex puede incluir al menos un pigmento. El término "pigmento", como se utiliza en la presente memoria, incluye sólidos no filmógenos, 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 rutilo), arcilla (silicato de aluminio), CaCO_3 (tanto en formas molidas como precipitadas), óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, talco (silicato de magnesio), baritas (sulfato de bario), óxido de cinc, sulfato de cinc, óxido de sodio, óxido de potasio y mezclas de los mismos. Típicamente, 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 revestimiento 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 revestimiento de látex en forma de polvo o de suspensión. El pigmento está de forma típica presente en la composición de revestimiento formulada final en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso, de forma más típica de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 por ciento en peso.

65 La composición de revestimiento puede contener opcionalmente aditivos tales como uno o más adyuvantes filmógenos o agentes coalescentes. Los adyuvantes filmógenos o agentes coalescentes adecuados incluyen plastificantes y retardadores de secado tales como disolventes polares de alto punto de ebullición. Se pueden usar también según la invención otros aditivos de recubrimiento convencionales tales como, por ejemplo, dispersantes, tensioactivos

adicionales (es decir, agentes humectantes), modificadores de la reología, antiespumantes, espesantes, biocidas, antimohos, colorantes tales como pigmentos de color y colorantes, ceras, perfumes, codisolventes y agentes de ajuste de pH (por ejemplo, ácidos, bases). Estos aditivos están presentes de forma típica en la composición de revestimiento de látex en una cantidad de 0 a aproximadamente 15 % en peso, de forma más típica de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento. En una realización de la invención, la composición de revestimiento de látex contiene poco o ningún agente coalescente volátil o agente formador de película volátil ($p < 0,5$ % en peso o $< 0,1$ % en peso).

La composición de revestimiento de látex incluye menos del 0,1 % de agentes anticongelantes basados en el peso total de la composición de revestimiento acuosa. Los agentes anticongelantes ilustrativos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol (1,2,3-trihidroxipropano), etanol, metanol, 1-metoxi-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol y FTS-365 (un estabilizador de congelación-descongelación de Inovachem Specialty Chemicals). Por consiguiente, la composición de revestimiento acuosa de la invención tiene de forma típica un nivel de COV inferior o igual a aproximadamente 50 g/l. A pesar del hecho de que las composiciones de revestimiento de látex de la invención incluyen poco o ningún agente anticongelante volátil, las composiciones pueden tener estabilidades de congelación-descongelación en niveles deseables en la técnica.

El resto de la composición de revestimiento de látex de la invención puede ser agua. Aunque gran parte del agua está presente en el aglutinante de látex polimérico y en otros componentes de la composición de revestimiento acuosa, el agua también se añade generalmente por separado a la composición de revestimiento de látex. Típicamente, la composición de revestimiento de látex incluye de aproximadamente 10 % a aproximadamente 85 % en peso y más típicamente de aproximadamente 35 % a aproximadamente 80 % en peso de agua. Dicho de otra manera, el contenido total de sólidos de la composición de revestimiento de látex es de forma típica de aproximadamente 15 % a aproximadamente 90 % o de aproximadamente 20 % a aproximadamente 65 %.

Las composiciones de revestimiento se formulan de forma típica de manera que los recubrimientos secos comprendan al menos 10 % en volumen de sólidos de polímero seco, y adicionalmente 5 a 90 % en volumen de sólidos no poliméricos en forma de pigmentos. Los recubrimientos secos también pueden incluir aditivos tales como plastificantes, dispersantes, tensioactivos, modificadores de la reología, antiespumantes, biocidas, antimohos, colorantes y ceras, que no se evaporan al secar la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de látex de la presente invención están de forma típica en forma de fluidos estables que pueden aplicarse 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. El sustrato puede haberse pintado previamente, imprimado, recubierto con recubrimiento, lijado, revestido por conversión, oxidado, tratado químicamente o grabado. La composición de revestimiento se puede aplicar al material o sustrato mediante cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, inmersión, cepillado, pulverización, recubrimiento con rodillos o recubrimiento con cuchilla. Típicamente, se forma una capa (película) uniforme fina de la composición de revestimiento sobre la superficie del sustrato y luego se seca para formar un recubrimiento seco. El secado puede acelerarse por calentamiento, si así se desea. Múltiples capas de recubrimiento seco pueden formarse aplicando capas sucesivas de la composición de revestimiento. Los aglutinantes de látex de la presente invención son adecuados para usar en un amplio intervalo de pinturas de interior y exterior de cero a un bajo contenido de COV de brillo a plano.

Las composiciones de revestimiento de la invención también pueden adaptarse fácilmente para usar en adhesivos sensibles a la presión, masillas y sellantes, además de pinturas.

Ejemplos

Métodos de caracterización:

Estabilidad tras congelación-descongelación (ASTM D 2243-82 modificada): 1) Llenar dos tercios de los botes de medio litro con pintura; Medir y registrar la viscosidad KU inicial; 2) Los botes se introducen en el congelador a $-17,8$ °C (0 °F) durante 16~18 horas y después se descongelan a temperatura ambiente durante 24 horas; Se mide la viscosidad KU si las pinturas parecen ser fluidas; 3) Se repiten la Etapa 2 y 3 5 veces o la pintura se coagula irreversiblemente.

Coalescencia a baja temperatura (LTC): Las películas de estiramiento se prepararon sobre Leneta 1B Opacity Charts utilizando un aplicador bird de 10 milésimas para LTC. Las películas de pintura se introdujeron en un refrigerador a $4,4$ °C (40 °F) inmediatamente después de que las películas se estiraran y se dejaron secar durante 24 horas. Las películas secas se examinaron para determinar la continuidad. El grado de agrietamiento en las porciones selladas y no selladas se puntuó en una escala de 1 a 5 como sigue:

1 = agrietamiento intenso

2 = agrietamiento moderado

3 = alguna grieta

4 = agrietamiento leve

5 = sin agrietamiento

Resistencia al bloqueo: Las pinturas de ensayo se prepararon sobre gráficos de opacidad Leneta 1B utilizando una barra distribución bird de 3 milésimas. Las películas para el bloqueo de temperatura ambiente (TA) se secaron en una cámara ambiental de temperatura y humedad constante durante 1 día. Se colocaron dos tiras cuadradas que medían 2,54 cm x 2,54 cm junto con 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 puntuaciones de la escala de la ASTM D-4946. Para el ensayo de bloqueo de temperatura elevada (TE), las tiras de pintura tras secado de 1 día a CT/CH se introdujeron en un horno a 48,9 °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 obtener las puntuaciones de bloques. El bloqueo a temperatura ambiente y temperatura elevada se puntuó en la escala ASTM D-4946 de 0 (peor) a 10 (mejor). La prueba se realizó por triplicado y se informó el valor promedio.

Aglutinantes y proceso de látex poliméricos

Ejemplo comparativo 1.

Se introdujeron 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 provisto de agitador de paletas, condensadores de reflujo, termopares y líneas de alimentación de acero inoxidable. Cuando el reactor se calentó a 85 °C, se añadieron 2,8 partes de solución de persulfato de sodio en 35,0 partes de agua. La mezcla de monómeros de fase dura (Tg calculada ~20 °C usando la ecuación de Fox) que consistía en 220 partes de agua, 7,9 partes de SLS, 173,7 partes de acrilato de butilo (BA), 211,5 partes de metacrilato de metilo (MMA), 18,0 partes de ácido metacrílico (MAA) y 24,0 partes de metacrilato de hidroxietililenurea (HEEUMA, 50 % en agua) se emulsionó previamente mediante agitación en un recipiente separado y luego se añadió continuamente al reactor durante 1 hora. A los 10 minutos de comenzar el suministro de monómero de fase dura, se inició la adición de una solución de carbonato de sodio (5,1 partes), un 16,3 % de la cual se alimentó durante 50 minutos y el resto se añadió durante 5 minutos. La mezcla de reacción del polímero de primera etapa se mantuvo a 87 °C durante 15 minutos. Al final de la retención, se polimerizó la mezcla de monómero de fase blanda preemulsionada que consiste en 123,0 partes de agua, 433,0 partes de BA, 335,0 partes de MMA y 4,0 partes de SLS a 80 °C en presencia de la composición de primera etapa. Se añadieron simultáneamente 2,8 partes de solución de persulfato de sodio durante 150 minutos. A continuación, los contenidos del reactor se mantuvieron a 80 °C durante 30 minutos. Para reducir las concentraciones de monómero residuales, 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 aglutinante de látex polimérico resultante fue del 50,8 % y el tamaño de partícula promedio fue de 72 nm.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 (según la presente invención) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se añadieron 12,0 partes de PEGMA 526 (metacrilato de polietilenglicol de Aldrich) a la composición de monómero de fase dura. El contenido de sólidos del aglutinante de látex polimérico fue del 51,3 % y el tamaño de partícula promedio fue de 78 nm.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 (según la presente invención) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se añadieron 12,0 partes de Sipomer PAM200 (de Rhodia) a la composición de monómero de fase dura. El contenido de sólidos del aglutinante de látex polimérico fue del 50,5 % y el tamaño de partícula promedio fue de 77 nm.

Las composiciones aglutinantes de látex de polímero del Ejemplo comparativo, Ejemplo 1 y Ejemplo 2 se formularon en composiciones de revestimiento de látex de bajo contenido de COV usando los diversos componentes adicionales enumerados en la Tabla 1. La Tabla 2 muestra las propiedades de las composiciones de revestimiento de látex.

Tabla 1. Composición de revestimiento de látex con bajo contenido de COV

	Densidad kg/l (lb/galón)	Masa kg (libras)	Vol. en litros (Galones)
Molturado común			
Agua	1 (8,33 libras/gal)	14,52 (32,0 libras)	14,38 (3,8 gal)

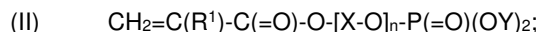
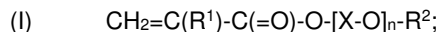
		Densidad kg/l (lb/galón)	Masa kg (libras)	Vol. en litros (Galones)
	Molturado común			
5	Conservante Proxel® GXL	1,13 (9,4129 libras/gal)	0,68 (1,5 libras)	0,76 (0,2 gal)
	Desespumante BYK® 025	1 (8,34 libras/gal)	0,23 (0,5 libras)	0,38 (0,1 gal)
	Dispersante Tamol® 1124	1,19 (9,9 libras/gal)	9,07 (20,0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

Tabla 2.

30			CE1	E1	E2
		KU equilibrada	103	104	98
35	Coalescencia a baja temperatura	sellado	5	5	3
	escala 1-5, 5 = mejor	sin sellar	5	5	2
40	Resistencia al bloqueo	1d-TA	8	8	8
		1d-TE	5	5	3
45	Congelación-descongelación	Ciclos FT	no superada	5	5
		Cambio de KU tras 5 ciclos de FT	>40	9	8

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de emulsión multifásico que comprende al menos un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C y al menos un polímero de fase blanda que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y al menos 20 °C inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura, en donde el polímero de fase dura es un copolímero de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un (met)acrilato que contiene oxialquileno correspondiente a la fórmula (I) o (II) o una mezcla de los mismos:

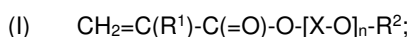


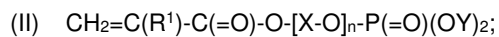
en donde R^1 es H o CH_3 , R^2 es H o un grupo alquilo C_1 - C_8 , cada X es independientemente $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ o bien $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino, y n es un número entero de 1 a 30 y

en donde el dicho polímero de emulsión multifásico está en forma de partículas de látex y en donde las partículas de látex comprenden una fase interna compuesta del polímero de fase blanda y una fase externa compuesta del polímero de fase dura y la dicha fase de polímero blando representa del 90 % al 40 % en peso del polímero de emulsión multifásico y la dicha fase de polímero duro representa del 10 % al 60 % en peso del polímero de emulsión multifásico, correspondiendo la cantidad de peso total de la fase de polímero blando y la fase de polímero duro al 100 %.

2. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero etilénicamente insaturado es una mezcla de al menos un (met)acrilato de alquilo, ácido metacrílico y al menos un monómero de adhesión en húmedo.
3. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero etilénicamente insaturado es una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de metilo, ácido metacrílico y metacrilato de hidroxietil etilenurea.
4. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el copolímero está comprendido del 0,5 al 10 % en peso de (met)acrilato que contiene oxialquileno.
5. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el (met)acrilato que contiene oxialquileno es un metacrilato de polietilenglicol.
6. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el (met)acrilato que contiene oxialquileno es un éster de fosfato de un metacrilato de polietilenglicol.
7. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el polímero de emulsión multifásico está en forma de partículas de látex que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 350 nm.
8. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el polímero de fase blanda es un copolímero de (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_{18} .
9. El polímero de emulsión multifásico de la reivindicación 1, en donde el polímero de fase blanda es un copolímero de acrilato de butilo y metacrilato de metilo.
10. Un aglutinante de látex polimérico útil en una composición de revestimiento de látex de COV cero o una composición de revestimiento de látex que incluye menos del 0,1 % de agentes anticongelantes y tiene un nivel de COV inferior o igual a 50 g/l, que comprende el polímero de emulsión multifásico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en forma de partículas de látex, agua y al menos un emulsionante.
11. Una composición de revestimiento de látex de COV cero o una composición de revestimiento de látex que incluye menos del 0,1 % de agentes anticongelantes y tiene un nivel de COV inferior o igual a 50 g/l, que comprende el aglutinante de látex polimérico de la reivindicación 10 y al menos un pigmento.
12. Un método para fabricar un aglutinante de látex polimérico según la reivindicación 10, que comprende:

(a) copolimerizar una emulsión acuosa de al menos un monómero etilénicamente insaturado y al menos un (met)acrilato que contiene oxialquileno correspondiente a la fórmula (I) o (II) o una mezcla de los mismos:





5 en donde R^1 es H o CH_3 , R^2 es H o un grupo alquilo Ci-Cs, cada X es independientemente $-(CH_2)_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$ o bien $-CH(CH_3)CH_2-$, cada Y es independientemente H, amonio o un átomo de metal alcalino, y n es un número entero de 1 a 30, para formar un polímero de fase dura que tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C;

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

15 en donde el polímero de fase dura tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C y el polímero de fase blanda tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y al menos 20 °C inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero de fase dura.