

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 797**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 275/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C09D 143/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2011 E 11177867 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.06.2017 EP 2426155**

54 Título: **Polímero en emulsión multietapa y eficacia de pigmento mejorada**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 402771 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
31.10.2017

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**BOHLING, JAMES CHARLES;
HOOK, III, JOHN WILLIAM;
BROADWATER, STEVEN JAMES;
SMART, REGINALD T. y
BROWNELL, ARNOLD STAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 440 797 T5

DESCRIPCIÓN

Polímero en emulsión multietapa y eficacia de pigmento mejorada

Esta invención se refiere a un polímero en emulsión multietapa que incluye, como unidades copolimerizadas: de 0,5% a 5%, en peso de un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo el monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo (un "monómero de ácido-P") basado en el peso del polímero en emulsión; de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso del polímero en emulsión; y al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; teniendo el polímero en emulsión una Tg calculada de -10°C a 20°C; en donde el polímero en emulsión se forma mediante la copolimerización en emulsión de al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado, en donde de 75% a 100% del monómero de ácido-P se añade conjuntamente con el segundo monómero monoetilénicamente insaturado durante una etapa que incluye de 10% a 50% del peso total del monómero. También se proporciona una partícula de material compuesto que incluye una partícula de TiO₂ y una pluralidad de partículas poliméricas del polímero en emulsión multietapa adsorbido en la superficie de la partícula de TiO₂, una composición de revestimiento acuosa que incluye la partícula de material compuesto, y un método para proporcionar un revestimiento.

El dióxido de titanio (TiO₂) es un componente costoso de muchas pinturas. La eficacia del TiO₂ como pigmento cubriente se reduce cuando se permite que las partículas de TiO₂ se junten estrechamente tras la formación de la película y se sequen (lo cual ellas tienden a hacer). Se ha descrito que el espaciado de TiO₂ y su eficacia resultante se pueden mejorar al emplear un polímero en emulsión adsorbente. Intentos anteriores emplearon polímeros en emulsión adsorbentes duros y/o reticulados que no son deseables en pinturas, particularmente en pinturas de bajo o cero COV. Se empleó la dureza o reticulación, porque se esperaba que estas características lograran un espaciado a partir de un polímero en emulsión adsorbido, que no colapsara tras la formación de la película.

La patente europea EP 1496091 describe una composición polimérica acuosa que proporciona revestimientos con una combinación de buena opacidad, formación de película a baja temperatura, y aceptable resistencia a la suciedad, mediante la selección de una composición polimérica acuosa que contiene niveles seleccionados de polímero duro y polímero blando.

La patente de EE.UU. n° 7.179.531 describe partículas poliméricas que tienen grupos absorbentes o funcionales seleccionados, útiles para preparar partículas de material compuesto orgánico-inorgánico que son adecuadas para proporcionar revestimientos secos con opacidad mejorada. Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado que se puede lograr mejoras significativas en la eficacia de opacidad de TiO₂ con un polímero en emulsión con una Tg relativamente baja y sustancialmente no reticulado. La Tg relativamente baja es importante para obtener una adecuada formación de la película a baja temperatura con poca o ninguna coalescencia y la ausencia sustancial de reticulación mejora la resistencia a la abrasión del revestimiento seco.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero en emulsión multietapa que comprende, como unidades copolimerizadas: de 0,5% a 5%, en peso de un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo dicho monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo (un "monómero de ácido-P"), basado en el peso de dicho polímero en emulsión; de 0,01% a 0,6% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido o sales de los mismos, en donde el segundo monómero que contiene ácido excluye los monómeros ácido-P; de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; teniendo dicho polímero en emulsión una Tg calculada de -10 °C a 20°C; en donde dicho polímero en emulsión se forma mediante la copolimerización en emulsión de al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado, en donde de 75% a 100% de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comprende de 10% a 50% del peso total del monómero; en donde dicho 75% a 100%, en peso de dicho monómero Ácido-P se añade al mismo tiempo que dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado durante una etapa que comienza a desde 0 a 65% del peso total del monómero añadido; y en donde dicha etapa en donde 75% a 100%, en peso, de dicho monómero Ácido-P se añade al mismo tiempo que dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado además comprende la adición de desde 0,01% a 0,6%, en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, en donde el segundo monómero que contienen ácido excluye los monómeros ácido-P.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para formar un polímero en emulsión multietapa que comprende, como unidades copolimerizadas: de 0,5% a 5%, en peso de un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo el monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo (un "monómero de ácido-P"), basado en el peso de dicho polímero en emulsión; de 0,01% a 0,6% en peso basado en el peso del polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, o sales de los mismos, en donde el segundo monómero que contiene ácido excluye los monómeros ácido-P; de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; teniendo dicho polímero en emulsión una Tg calculada de -10 °C a 20 °C; que comprende: (a) una emulsión que copolimeriza dicho al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; y (b) añadir de 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P simultáneamente con dicho

segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comprende de 10% a 50% del peso total del monómero; en donde dicho 75% a 100%, en peso de dicho monómero Ácido-P se añade al mismo tiempo que dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado durante una etapa que comienza a desde 0 a 65% del peso total del monómero añadido; y en donde dicha etapa en donde 75% a 100%, en peso, de dicho monómero Ácido-P se añade al mismo tiempo que dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado además comprende la adición de desde 0,01% a 0,6%, en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, en donde el segundo monómero que contienen ácido excluye los monómeros ácido-P.

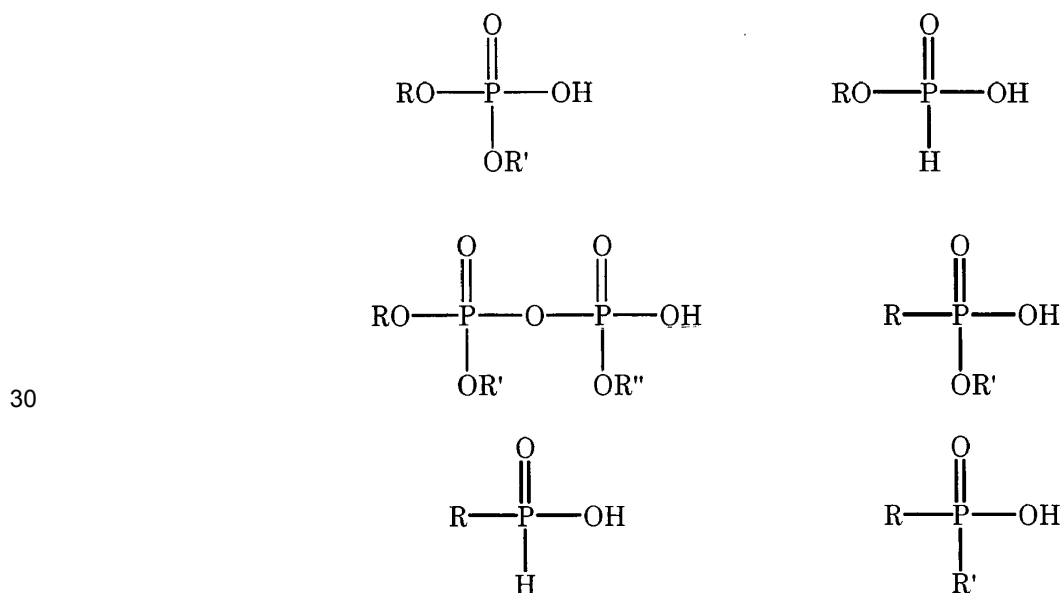
En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una partícula de material compuesto que comprende: a) una partícula de TiO₂; y b) una pluralidad de partículas poliméricas del polímero en emulsión multietapa del primer aspecto de la presente invención, adsorbido en la superficie de dicha partícula de TiO₂.

En un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento acuosa que comprende la partícula de material compuesto del tercer aspecto de la presente invención.

En un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para proporcionar un revestimiento que comprende: (a) formar la composición de revestimiento acuosa del cuarto aspecto de la presente invención; (b) aplicar dicha composición de revestimiento acuosa a un sustrato; y (c) secar, o dejar secar, dicha composición de revestimiento acuosa aplicada.

El polímero en emulsión multietapa de la presente invención se refiere a un polímero formado por polimerización en emulsión en un medio acuoso, incluyendo el "medio acuoso" de la presente memoria de 0% a 30%, en peso, basado en el peso del medio, del compuesto o compuestos miscibles en agua. El polímero en emulsión multietapa de la presente invención incluye, como unidades copolimerizadas, de 0,5 a 5%, preferiblemente de 1 a 4%, y más preferiblemente de 1% a 2,25%, de monómero de ácido-P, basado en el peso del polímero en emulsión; de 0% a 0,05%, preferiblemente 0%, en peso, de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso del polímero en emulsión; y al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado;

La expresión "monómero de ácido-P" en la presente memoria quiere decir un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo el monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo. El monómero de ácido-P puede estar en forma de ácido o como una sal de grupos de ácido de fósforo. Ejemplos de monómeros de ácido de fósforo incluyen:



en donde R es un grupo orgánico que contiene un grupo acriloxi, metacriloxi, estirilo, arilo, o vinilo; y R' y R'' se seleccionan independientemente de H y un segundo grupo orgánico. El segundo grupo orgánico puede ser saturado o insaturado.

Los monómeros de ácido de fósforo adecuados, incluyen monómeros con grupo funcional dihidrógenofosfato tales como ésteres de dihidrógenofosfato de un alcohol, en donde el alcohol también contiene un grupo polimerizable vinilo u olefínico, tal como fosfato de aliilo, mono- o difosfato de fumarato o itaconato de bis(hidroxi-metilo), derivados de ésteres del ácido (met)acrílico, tal como, por ejemplo, fosfatos de (met)acrilato de hidroxialquilo que incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilatos de 3-hidroxipropilo. Otros monómeros de ácido de fósforo adecuados incluyen CH₂=C(R)-C(O)-O-(R₁₀)_n-P(O)(OH)₂, en donde R=H o CH₃ y R₁= alquilo, tales como SIPOMER™ PAM-100,

SIPOMER™ PAM-200, SIPOMER™ PAM-300, y SIPOMER™ PAM-4000, disponibles de Rhodia, Inc. Otros monómeros de ácido de fósforo adecuados son monómeros con grupo funcional fosfonato, descritos en la solicitud de patente internacional PCT WO 99/25780 A1, e incluyen ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, α -fosfonoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfónico. Monómeros con grupos funcionales de fósforo adicionales son Harcross T-Mulz 1228 y monómeros de (met)acrilato de 1,2-(hidroxi)fosfinilalquilo etilénicamente insaturados, descritos en la patente de EE.UU. 4.733.005, e incluyen metacrilato de (hidroxi)fosfinil-metilo. Los monómeros de ácido de fósforo preferidos son monómeros de dihidrógenofosfato, que incluyen (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo. Son preferidos (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo, SIPOMER™ PAM-100, y SIPOMER™ PAM-200.

Los monómeros multietilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, butadieno, di(met)acrilato de 1,4-butilen glicol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, y divinil benceno. Los monómeros multietilénicamente insaturados de la presente memoria, excluyen expresamente los monómeros multietilénicamente insaturados que contienen-P, tales como diésteres de MFE multietilénicamente insaturados.

El al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizado excluye monómeros que contienen grupos de ácidos, tales como, por ejemplo, monómeros de ácido-P y segundos monómeros que contienen ácido, o sales de los mismos, monómeros que contienen grupos reactivos con aldehído, y monómeros multietilénicamente insaturados e incluyen, por ejemplo, monómeros de éster (met)acrílico, que incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilatos ureido funcionales y acetoacetatos, acetamidas o cianoacetatos del ácido (met)acrílico; estireno o estireno sustituidos; vinil tolueno; butadieno; acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-vinil pirrolidona; (met)acrilonitrilo; y N-alquilol (met)acrilamida. El uso del término "(met)" seguido de otro término tal como (met)acrilato o (met)acrilamida, como se usa a lo largo de la invención, se refiere tanto a acrilatos o acrilamidas como a metacrilatos y metacrilamidas, respectivamente.

El polímero en emulsión multietapa de la presente invención incluye, como unidades copolimerizadas, de 0,01 a 0,6%, preferiblemente de 0,1% a 0,5% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión, del segundo monómero que contiene ácido, o sales del mismo. El segundo monómero que contiene ácido excluye monómeros de ácido-P y sales de los mismos, pero incluye tanto monómeros de ácido-S como de ácido carboxílico, y sales de los mismos. Los segundos monómeros que contienen ácido incluyen ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléico, y derivados mono-éster de diácidos, tales como itaconato de monometilo, fumarato de monometilo, y fumarato de monobutilo. También incluyen anhídrido maléico que es capaz de funcionar similarmente. Ejemplos de monómeros que contienen grupos de ácido de azufre incluyen ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, (met)acrilato de sulfoetilo, y ácido vinil sulfónico y sulfonato sódico de estireno. Los segundos monómeros con grupo funcional ácido preferidos son ácido (met)acrílico, sulfonato sódico de estireno, ácido itacónico; y sales de los mismos; Los más preferidos segundos monómeros con grupo funcional ácido son ácido (met)acrílico, sulfonato sódico de estireno, y sales de los mismos.

En ciertas realizaciones de la invención el polímero en emulsión multietapa incluye, como unidades copolimerizadas, de 0,01 a 3%, preferiblemente de 0,1% a 2% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión, del monómero que contiene grupo reactivo con aldehído; La expresión "monómero que contiene grupo reactivo con aldehído" quiere decir en la presente memoria un monómero que, en una disolución homogénea que contiene 20% en peso del monómero y una cantidad equimolar de formaldehído a cualquier pH de 1 a 14, mostrará un porcentaje superior al 10% de reacción entre el monómero y formaldehído sobre una base en moles durante un día a 25° C. Incluidos entre los monómeros que contienen grupo reactivo con aldehído etilénicamente insaturados están, por ejemplo, acetoacetato de vinilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de acetoacetoxipropilo, acetoacetato de alilo, (met)acrilato de acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi) propilo, vinil acetoacetamida, acetoacetoxietil (met) acrilamida, 3-(2-viniloxietilamino)-propionamida, N-(2-(met) acriloxietil)-morfolinona-2, 2-metil-1-vinil-2-imidazolina, 2-fenil-1-vinil-2-imidazolina, (met)acrilato de 2-(3-oxazolidinil)etilo, N-(2-vinioxietil)-2-metiloxazolidina, 4,4-dimetil-2-isopropeniloxazolina, (met)acrilato de 3-(4-piridil)propilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, 2-metil-5-vinil-piridina, 2-vinioxietilamina, 2-vinioxietil-etilen-diamina, 3-aminopropil vinil éter, 2-amino-2-metilpropil vinil éter, 2-aminobutil vinil éter, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo, 2-(met)acriloxietildimetil- β -propiobetaina, dietanolamina monovinil éter, o-anilina vinil tioéter, (met)acriloxiacetamido-etil-etilenurea, (met)acrilato de etilenureidoetilo, (met)acrilamidoetil-etilenurea, (met)acrilamidoetil-etilentiourea, N-((met)acrilamidoetil)-N-(1-hidroximetil) etilenurea, N-((met)acrilamidoetil)-N-(1-metoxi)metil-etilenurea, N-formamidoetil-N-(1-vinil)etilenurea, N-vinil-N-(1-aminoetil)-etilenurea, N-(etilenureidoetil)-4-pentenoamida, N-(etilenureidoetil)-10-undecenoamida, fumarato de butil etilenureido-etilo, fumarato de metil etilenureido-etilo, fumarato de bencil N-(etilenureidoetilo), maleamato de bencil N-(etilenureido-etilo), N-vinioxietil-etilen-urea, N-(etilenureidoetil)-crotonamida, ureidopentil vinil éter, (met)acrilato de 2-ureidoetilo, N-2-(alilcarbamato) aminoetil imidazolidinona, 1-(2-((2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propil)amino)etil)-2-imidazolidinona, hidrógeno etilenureidoetil itaconamida, itaconato de etilenureidoetil hidrógeno, itaconato de bis-etilenureidoetilo, undecilenato de etilenureidoetilo, etilenureidoetil undecilenamida, acrilato de 2-(3-metilimidazolidona-2-il-1) etilo, N-acriloxialquil oxazolidinas, acilamidoalquil vinil alquilenureas, monómeros que contienen grupo amino reactivo con aldehído como metacrilato de dimetilaminoetilo, y monómeros

etilénicamente insaturados que contienen grupo funcional aziridina. Se prefiere de 0,25% a 2%, en peso basado en el peso del polímero en emulsión, de un metacrilato de ureido copolimerizado. Se prefiere un procedimiento en donde el monómero que contiene grupo reactivo con aldehído se copolimeriza en la misma etapa que el monómero de ácido-P.

- 5 La temperatura de transición vítrea calculada ("Tg") del polímero en emulsión multietapa es de -10°C a 20°C. La Tg del polímero en emulsión multietapa se calcula a partir de la composición total del polímero en emulsión multietapa, independientemente del número o composiciones de las etapas individuales. Las Tg de los polímeros se calculan en la presente memoria usando la ecuación Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., volumen 1, nº 3, página 123(1956)), es decir, para calcular la Tg de un copolímero de monómeros M1 y M2,

$$10 \quad 1/Tg(\text{calc.}) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$$

en donde

La Tg(calc.) es la temperatura de transición vítrea calculada para el copolímero,

w(M1) es la fracción en peso del monómero M1 en el copolímero,

w(M2) es la fracción en peso del monómero M2 en el copolímero,

- 15 Tg(M1) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M1,

Tg(M2) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M2,

todas las temperaturas están en °C.

La temperatura de transición vítrea de los homopolímeros se puede encontrar, por ejemplo, en "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup y E.H. Immergut, Interscience Publishers.

- 20 Las técnicas de polimerización en emulsión típicamente usadas en el método para formar el polímero en emulsión multietapa de la presente invención son bien conocidas en la técnica tal como, por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.325.856; 4.654.397; y 4.814.373. Se pueden usar tensioactivos convencionales, y mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, agentes emulsionantes aniónicos y/o no iónicos tales como, por ejemplo, sulfatos de alquil amonio o metales alcalinos, ácidos alquil sulfónicos, ácidos grasos, y alquil fenoles oxietilados. La cantidad de tensioactivo usado es usualmente de 0,1% a 6% en peso, basado en el peso total del monómero. Se pueden usar procedimientos de iniciación térmicos o redox. Se pueden usar iniciadores de radicales libres convencionales, también citados como catalizadores, tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, persulfatos de amonio y/o metales alcalinos, típicamente en una concentración de 0,01% a 3,0% en peso, basado en el peso total de monómero. Se pueden usar sistemas redox que usan los mismos iniciadores junto con un reductor adecuado, también citado como activador, tal como, por ejemplo, formaldehído sulfoxilato de sodio, hidrosulfito de sodio, ácido isoascórbico, sulfato de hidroxilamina y bisulfito de sodio en concentraciones similares, opcionalmente en combinación con iones metálicos tales como, por ejemplo, hierro y cobre, que incluyen opcionalmente además agentes complejantes para el metal. Se pueden usar agentes de transferencia de cadena, tales como mercaptanos, para bajar el peso molecular de los polímeros. Cualquiera de los ingredientes tales como, por ejemplo, tensioactivos, iniciadores, y reductores descritos previamente pueden ser iguales o diferentes en composición o cantidad en las diferentes etapas de la polimerización en emulsión multietapa.

- Los monómeros se pueden añadir individualmente o en mezclas monoméricas; se pueden añadir puros o como una emulsión en agua. El monómero de la presente memoria se añade en dos o más etapas. El segundo monómero monoetilénicamente insaturado se añade a lo largo de la reacción. Durante una porción de la reacción, o etapa, que corresponde a la adición de 10% a 50%, preferiblemente de 10% a 40%, y más preferiblemente de 10% a 35%, en peso de la adición total de monómero, de 75% a 100%, preferiblemente de 90% a 100%, y más preferiblemente 100%, en peso del monómero de ácido-P se añade conjuntamente con el segundo monómero monoetilénicamente insaturado. Este uso de una etapa relativamente rica en monómero de ácido-P, se describe a veces como adición "pulsada" del monómero de ácido-P. El pulso, o etapa rica en monómero de ácido-P, se inicia en un momento en el que ya se ha añadido de 0% a 65%, preferiblemente de 0% a 40%, y más preferiblemente de 0% a 30%, en peso del total de monómero añadido. Es decir, es preferible que el pulso de monómero de ácido-P se realice pronto en la reacción para formar el polímero en emulsión multietapa.

- En ciertas realizaciones del polímero en emulsión multietapa la composición monomérica añadida, salvo el monómero de ácido-P, puede ser constante o sustancialmente constante a lo largo de la reacción. En otras realizaciones de la composición del monómero añadido, salvo el monómero de ácido-P, puede variar de etapa en etapa o, independientemente, puede variar dentro de una o más etapas (también conocida como una polimerización de alimentación en gradiente). También se contempla que cantidades limitadas de una etapa con una Tg relativamente alta tal como, por ejemplo, menos de 10% en peso de una etapa que tenga una Tg calculada de 60 °C a 110 °C, se incorporen en el polímero en emulsión multietapa.

En una realización preferida de la presente invención, el polímero en emulsión multietapa se puede producir mediante un procedimiento en el que el segundo monómero que contiene ácido y el monómero de ácido-P se coalimentan a la polimerización. En este procedimiento, se prefiere que haya una concentración de monómero de ácido-P y una concentración del segundo monómero que contiene ácido en el reactor, disponible para polimerizar conjuntamente. La generación de concentraciones significativas simultáneas se logra mejor mediante una superposición en la alimentación de los monómeros. Debido a que la velocidad de polimerización es normalmente bastante rápida, la condición preferida es la total superposición del pulso de ácido-P con porciones o todo el segundo monómero que contiene ácido, lo cual se puede lograr mediante la adición de ambos componentes a la misma emulsión monomérica a alimentar. Además, se contempla que la superposición de las alimentaciones pueda ser inferior a 100%. Un procedimiento adecuado para ejecutar esto incluye, pero no se limita a, formar una emulsión monomérica que incluye ambos monómeros, y alimentar gradualmente esta emulsión monomérica a la reacción por lotes.

En ciertas realizaciones de esta invención, es deseable un procedimiento para formar el polímero en emulsión multietapa que minimiza la formación de polímero soluble en agua que tenga grupos de ácido de fósforo. En este procedimiento, el polímero en emulsión multietapa se prepara mediante un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa a bajo pH. Aunque no se desea estar sujetos a ninguna teoría en particular, se cree que en un medio de reacción acuoso a un pH suficientemente bajo, el monómero de ácido-P se protona y es menos soluble en agua que a un pH mayor, lo que produce un aumento de la incorporación de monómero de ácido-P en las partículas poliméricas crecientes con una concomitante reducción de la formación de polímero soluble en agua que tenga grupos de ácido de fósforo. Como se usa en la presente memoria, el pH bajo incluye valores en el intervalo de - 1 a menos de 2,5, preferiblemente de 0 a menos de 2,2, y más preferiblemente de 1 a 2,1. El pH del medio de reacción acuoso es preferiblemente el pH natural de un monómero de ácido-P sin tampón. Alternativamente, el pH se puede ajustar a un pH bajo mediante la adición de ácidos fuertes, tales como ácido sulfúrico; ácido sulfuroso; ácidos alquil sulfónicos; ácido sulfámico; ácido clorhídrico; ácido yódico; ácido periódico; ácido selénico; ácido crómico; ácido nítrico; ácido fosfórico; ácido trifluoroacético; ácido maléico; ácido oxálico. El ácido fuerte se puede añadir al medio de reacción acuoso antes, durante, o ambos, de la polimerización del monómero de ácido-P. En estas realizaciones el pH de la mezcla de reacción en una etapa o etapas distintas de aquella en la que se polimeriza el monómero de ácido-P, puede ser diferente; típicamente se prefiere que en otras etapas el pH sea mayor que 3,5, preferiblemente mayor que 5. El pH del medio de reacción acuoso se determina a 20 °C y se puede realizar en una alícuota del medio de reacción acuoso que ha sido retirada de la reacción, usando un medidor de pH provisto de electrodos de cloruro de plata.

Ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, iniciadores de radicales libres, oxidantes, agentes reductores, agentes de transferencia de cadena, agentes neutralizantes, tensioactivos, y dispersantes se pueden añadir antes, durante, o después de cualquiera de las etapas. Se pueden emplear procedimientos que producen distribuciones con tamaños de partículas polimodales tales como, por ejemplo, los descritos en las patentes de EE.UU. n.ºs 4.384.056 y 4.539.361.

El diámetro medio de partícula de las partículas en dispersión polimérica acuosa es típicamente de 30 nm a 500 nm, preferiblemente de 50 nm a 200nm, y más preferiblemente de 50 nm a 150 nm, como se midió mediante un medidor de tamaño de partículas Brookhaven modelo BI-90, suministrado por Brookhaven Instrument Corp., Holtsville, NY.

Un aspecto de la presente invención se dirige hacia una partícula de material compuesto que incluye una partícula central de TiO₂, que tiene una pluralidad de las partículas poliméricas en emulsión multietapa de la presente invención adsorbidas en la superficie de la partícula de TiO₂. La expresión "partícula de TiO₂" en la presente memoria, quiere decir una partícula compuesta predominantemente de TiO₂, que incluye TiO₂ rutilo y TiO₂ anatase. El TiO₂ puede tener una composición uniforme o una composición heterogénea con dos o más fases. Típicamente, el TiO₂ puede tener al menos un revestimiento de uno o más de sílice, alúmina, óxido de cinc y circonia. Los autores de la presente invención han encontrado, que tipos específicos de TiO₂ requieren diferentes concentraciones de monómero de ácido-P adsorbente copolimerizado en el polímero en emulsión multietapa. Por ejemplo, los autores de la presente invención han encontrado que una calidad de TiO₂ con una relación Al:Si relativamente alta, requiere mucho menos monómero adsorbente (1,2% en peso) que una calidad con una menor relación Al:Si que requiere 2,3 % en peso.

La formación de la partícula de material compuesto de la presente invención, se lleva a cabo poniendo en contacto el TiO₂ dispersado con el polímero en emulsión multietapa, usando típicamente mezcladores de baja cizalla convencionales. La formación se beneficia de un equilibrio de reactividad entre el TiO₂ y el látex; si la reacción es muy rápida, como consecuencia se verá afectada la capacidad de realización del revestimiento y se formarán residuos sólidos indeseados. Alternativamente, si la reacción es muy débil no se producirá ninguna adsorción o esta será muy lenta, dando como resultado un descontrol de la viscosidad y poder colorante.

En una realización de la presente invención, se proporcionan ciertas composiciones de revestimiento acuosas que incluyen las partículas de material compuesto de la presente invención. La cantidad de partículas inorgánicas incluidas en la composición de revestimiento acuosa es de 0 a 95% en volumen, basado en el volumen seco total de la composición acuosa y partículas inorgánicas. Típicamente, la composición de revestimiento acuosa de esta invención, cuando se usa para preparar revestimientos secados, tiene una concentración de sólidos en el intervalo

de 20 a 50% en volumen, basado en el volumen de la composición acuosa. El pH de la composición acuosa está típicamente en el intervalo de 3 a 11, y preferiblemente en el intervalo de 7 a 10. Un intervalo de viscosidad adecuado para la composición acuosa es de 50 a 130 unidades Kreh (KU), preferiblemente de 70 a 120 KU, y más preferiblemente de 90 a 110 KU.

- 5 Las partículas inorgánicas que se pueden usar además de las partículas de material compuesto incluyen: óxidos de metal, tal como óxido de cinc, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de antimonio, óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de plomo, óxido de aluminio, óxido de silicio, dióxido de titanio; sulfuro de cinc, litopona, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sulfato de bario, mica, arcilla, arcilla calcinada, feldespato, nefelina sienita, wollastonita, tierras de diatomeas, silicatos de alúmina, y talco. En una realización, las partículas inorgánicas
10 pueden tener un tamaño de partículas que es de 1 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 50 nm. Ejemplos de partículas inorgánicas deseadas con un tamaño de partículas inferior a 100 nm incluyen óxido de cinc, óxido de silicio, dióxido de titanio, y óxido de hierro.

- 15 La composición de revestimiento acuosa puede contener opcionalmente partículas de pigmentos orgánicos. Los pigmentos orgánicos adecuados también incluyen pigmentos plásticos, tales como pigmentos en gránulos sólidos tales como, por ejemplo, gránulos de poli(cloruro de estireno) y poli(cloruro de vinilo) y pigmentos en microesferas que contienen huecos o vesículas. Los ejemplos de pigmentos en microesfera, que incluyen partículas poliméricas que contienen uno o más huecos, incluyen polímero opaco Ropaque™ y partículas poliméricas vesiculadas.

- 20 Las composiciones de revestimiento acuosas que incluyen partículas inorgánicas opcionales, se preparan mediante técnicas que son bien conocidas en la técnica de revestimientos. En primer lugar, las partículas inorgánicas normalmente se dispersan bien en un medio acuoso con baja cizalla, tal como sea posible mediante un mezclador COWLES (R). En una realización, las partículas de material compuesto de la presente invención se añaden con agitación a baja cizalla junto con otros coadyuvantes de revestimiento como se desee. Alternativamente, las partículas de material compuesto se pueden formar *in situ* durante la formación de la composición de revestimiento acuosa. La composición acuosa puede incluir, además de artículos de material compuesto, polímero en emulsión
25 multietapa adicional no asociado con las partículas de material compuesto; también disolución formadora o no formadora de películas u otros polímeros en emulsión en una cantidad de 0% a 200% en peso, del polímero en emulsión multietapa de la presente invención, y coadyuvantes de revestimientos convencionales tales como, por ejemplo, agentes emulsionantes, agentes de coalescencia (coalescentes), plastificantes, anticongelantes, agentes de curado, tampones, neutralizantes, espesantes, restos fotosensitivos, modificadores de reología, humectantes, agentes humedificantes, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, absorbedores de rayos UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizantes frente a la luz o al calor, biocidas, agentes quelatantes, dispersantes, colorantes, ceras, agentes impermeables, y antioxidantes.

- 30 La composición de revestimiento acuosa contiene opcionalmente un compuesto orgánico volátil ("COV"). Un COV se define en la presente memoria, como un compuesto que contiene carbono con un punto de ebullición inferior a 280°C a presión atmosférica. Se excluyen agua y amoníaco de los compuestos COV. Frecuentemente, se añade deliberadamente un COV a una pintura o revestimiento para mejorar las propiedades de la película de un revestimiento, o para ayudar en las propiedades de aplicación de la composición empleada para preparar el revestimiento. Son ejemplos glicol éteres, compuestos aromáticos, etilen y propilenglicol, ésteres orgánicos, compuestos aromáticos, etilen y propilenglicol, e hidrocarburos alifáticos.

- 40 En ciertas realizaciones, las composiciones de revestimiento acuosas pueden contener hasta 20% de COV, preferiblemente menos de 5% de COV, más preferiblemente menos de 3% de COV, y aún más preferiblemente menos de 1,7% en peso de COV, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa.

- 45 Los métodos habituales para la preparación de revestimiento acuoso, introducen COV de presencia accidental proveniente de la preparación de la composición acuosa, biocidas, antiespumantes, jabones, dispersantes, y espesantes. Estos representan típicamente 0,2% en peso de COV, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa. Los métodos adicionales, tales como separación por vapor y elección de aditivos con bajo contenido de COV, tales como, biocidas, antiespumantes, jabones, dispersantes, y espesantes, son adecuados para reducir aún más el contenido de COV en la composición de revestimiento acuosa a menos de 0,05% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa. En una realización, la composición de revestimiento acuosa tiene menos de 0,1% en peso de COV, basado en el peso total de la composición de revestimiento acuosa.

- 50 Adicionalmente, la composición de revestimiento acuosa puede contener agentes coalescentes que no son COV. Un agente coalescente es un compuesto que se añade a un polímero en emulsión base agua, pintura, o revestimiento, que reduce la temperatura mínima de formación de película (MFFT, del inglés minimum film forming temperature) del polímero en emulsión, pintura, o revestimiento en al menos 1°C. La MFFT se mide usando el método de ensayo ASTM D2354 según la norma ASTM. Un agente coalescente sin COV, es un agente coalescente que tiene un punto de ebullición superior a 280°C a presión atmosférica. Ejemplos de agentes coalescentes que no son COV incluyen plastificantes, polímeros de bajo peso molecular, tensioactivos, y plastificantes autooxidables, tales como los ésteres de alquilo de ácidos grasos insaturados. Son preferidos los ésteres de alquilo preparados a partir de aceites tales como linaza, tung, ricino deshidratado, soja, cebo, girasol, y maíz. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos
60

insaturados adecuados incluyen ésteres de alquilo tales como, ésteres de metilo y etilo; ésteres de alquilo sustituidos, tales como ésteres formados a partir de etilen glicol y propilen glicol; y alquil éter ésteres de ácidos grasos insaturados, dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, y dietilen glicol monobutil éter.

- 5 Los métodos de aplicación de revestimiento convencionales tales como, por ejemplo, por brocha, rodillo y métodos de pulverización, tales como, por ejemplo, pulverización atomizada por aire, pulverización asistida por aire, pulverización sin aire, pulverización de alto volumen y baja presión, y pulverización sin aire asistida por aire, se pueden usar para aplicar la composición acuosa de esta invención. Adicionalmente, para algunos sistemas, se pueden usar otras técnicas de aplicación para aplicar la composición polimérica acuosa, tales como, por medio de pistola de calafateo, revestidores de rodillo, y revestidores de cortina. La composición polimérica acuosa se puede aplicar ventajosamente a sustratos tales como, por ejemplo, plástico, madera, metal, superficies con imprimación, superficies pintadas previamente, superficies pintadas expuestas a la intemperie, vidrio, materiales compuestos, y sustratos de cemento. El secado se deja que tenga lugar típicamente en condiciones ambientales tales como, por ejemplo, a temperaturas de 0°C a 35°C aunque se puede acelerar con calor o baja humedad.

Métodos de Ensayo

- 15 Medición de la opacidad:

Usando un aplicador Bird de 0,0038 cm (1,5 mil), se moldearon películas delgadas de la pintura de ensayo sobre cartulinas antiadherentes negras Leneta RC-BC. Usando una barra extensora de 0,063 cm (25 mil), se moldeó una película gruesa por pintura, a lo ancho, sobre una cartulina Leneta de vinilo negra para ensayo de abrasión. Se secó durante la noche a 25°C±15°C (77±3.5° F) y 50±5% de humedad relativa. Se colocó como cubierta un portaobjeto de vidrio de un proyector Kodak® de 8,3 cm x 10,2 cm (3.25"x4") sobre la película delgada y se estrió con un cuchilla Excel® para obtener un área de ensayo de 33 cm² (13 pulgadas²). Se midieron cinco valores de reflectancia usando un reflectómetro portátil Byk-Gardner a un ángulo de 45°, sobre la película delgada estriada y se registró el valor medio. La primera medición se realizó en la esquina superior izquierda del área de ensayo. Las mediciones posteriores se realizaron diagonalmente abajo en la esquina inferior derecha. Se midieron cinco valores de reflectancia en el área de ensayo de la película gruesa y se registró el valor medio. Usando la punta de una cuchilla Exacto™, se levantó el área de ensayo de la película delgada y se colocó la película en un platillo tarado de una balanza analítica. Se registró el peso de la película. Se calcularon los valores de opacidad "S" a partir de los valores de reflectancia medidos de las películas gruesa y delgada, y el peso del área de ensayo de la película. En este ensayo, el valor de opacidad "S" según la teoría de Kubelka/Munk se obtiene mediante:

$$30 \quad S = X^{-1} R (\ln 1 - R_B R) / (1 - R^2) (1 - R_B / R)$$

en donde X es el espesor medio de la película (mils), R es la reflectancia media de la película gruesa y R_B es la reflectancia media sobre negro de la película delgada sobre la cartulina negra Leneta. X se calculó a partir del peso de la película de pintura seca (W_{pt}), la densidad (D) de la película seca; y el área de la película (A). Generalmente, son siempre deseables valores S elevados, puesto que el uso más eficiente de los pigmentos puede traducirse en un revestimiento de mejor calidad o menores costes (o ambos) para el fabricante de revestimientos.

Procedimiento para la evaluación del brillo y de la formación de sólidos:

40 Se preparó extendiendo una película de la muestra de ensayo sobre un cartulina Leneta 5C con un aplicador de película Bird de 0,0076 cm (3 mil). La cartulina se secó a 25°C±15°C (77±3.5° F) y 50±5% de humedad relativa durante 7 días. Se midió el brillo especular en dos ángulos de reflexión: 20° y 60°, usando un brillómetro Glossgard II calibrado y normalizado, disponible de Gardner Company.

Se evaluó la concentración de sólidos observada en la película seca. Se registró la concentración de sólidos usando el siguiente intervalo: ninguna/muy ligera/ligera/moderada/alta/muy alta.

Ensayo de resistencia a la abrasión.

Este ensayo (basado en ASTM D 2486-00) se realizó como sigue:

- 45 A. Preparación del aparato:

Medidor de la abrasión—Se usó un dispositivo para el ensayo de abrasión que consiste en un cepillo anclado en un soporte que se mueve hacia delante y hacia atrás sobre la película de pintura aplicada y seca, por medio de un grupo de cables situados a cada lado. El dispositivo para el ensayo de abrasión se niveló antes de usar y se hizo funcionar a 37±1 ciclos/minuto.

- 50 Cepillo—Las cerdas, de ser nuevas, se nivelaron antes de usar para permitir un desgaste uniforme de la superficie de pintura. La nivelación se logró moviendo el cepillo sobre un papel de lija de grano fino con óxido de aluminio de 100 o 120 mallas.

B. Ensayo:

Se extendió el revestimiento sobre una lámina de vinilo negra (Tipo P-121-10N, The Leneta Company) usando la apertura de 178 μm (7 mil) de un moldeador de película Dow 7/10, comenzando por el extremo sujetado del panel. El tiempo de aplicación fue de 3 a 4 segundos de extremo a extremo. Se secó el revestimiento en una posición horizontal durante 7 días en una habitación abierta mantenida a 25°C \pm 15°C (77 \pm 3.5° F.) y 50 \pm 5% de humedad relativa. Se extendieron tres revestimientos de cada muestra. Dos se sometieron a ensayo y los resultados se promediaron si se repetían dentro del 25%. En caso contrario, se sometió a ensayo el tercero y se promediaron los tres. Se sujetó la lámina revestida al medidor de abrasión por medio de un marco hermético y pesos o abrazaderas de latón. Se montó el cepillo sobre el soporte. Se extendieron uniformemente 10 g de un abrasivo medio (Abrasive Scrub Medium, Tipo SC-2, The Leneta Company) sobre las cerdas del cepillo. Se colocó el cepillo en el centro. El cepillo estaba cerdas arriba cuando se aplicó el medio abrasivo y agua, después se volteó cuidadosamente cerdas abajo cuando se comenzó el ensayo. Tras cada 400 ciclos antes del fallo, se retiró el cepillo pero no se enjuagó; se añadieron 10 g de medio abrasivo agitado; y se reemplazó el cepillo. Se añadieron 5 ml de agua sobre el cepillo antes de continuar. Se registró el número de ciclos hasta retirar completamente la película de pintura en una línea continua.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Abreviaturas usadas	
Acrilato de butilo	AB
Metacrilato de metilo	MAM
Ácido metacrílico	AMA
Metacrilato de ureido (50% activo)	MAU
Metacrilato de fosfoetilo (65% activo)	MFE
Sulfonato sódico de estireno (mezcla de isómeros)	SSE
Metacrilato de alilo	MAAL
Persulfato de sodio	NaPS
Agua desionizada	agua DI
Basado en el total de monómero	betm

Ejemplo comparativo A. MFE (2,3% en peso) alimentado durante 100% de la alimentación.

Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1 mezclando 525 g de agua DI, 64,8 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 974,4 g de AB, 703,9 g de MAM, 13,89 g de AMA, 39,10 g de MFE, y 17,4 g de MAU. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 926,0 g de agua DI y 4,63 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,1 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,55 g de NaPS en 44 g de agua DI. Dos minutos más tarde, se alimentaron la emulsión monomérica de etapa 1 y una disolución de 1,58 g de NaPS en 118 g agua DI separadamente al matraz durante 10 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante la adición. Se enjuagó la emulsión monomérica con 50 g de agua DI. A continuación, se enfrió el lote a 65°C y se neutralizó parcialmente, con una disolución de 15 g (28% conc.) de amoniaco acuoso en 22 g de agua DI y se añadió un par redox. Se enfrió el lote a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 196 g de una disolución acuosa (6,5%) de hidróxido de potasio. El tamaño de partículas medido fue de 101 nm y el contenido de sólidos fue de 46,3% con un pH de 7,9.

Ejemplo de referencia 1. Preparación del polímero en emulsión multietapa. MFE (2,3% en peso) alimentado durante 70% de la alimentación.

5 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1 mezclando 367,5 g de agua DI, 45,4 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 682,1 g de AB, 482,9 g de MAM, 13,89 g de AMA, y 39,10 g de MFE. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2 mezclando 157,5 g de agua DI, 19,4 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 292,3 g de AB, 221,0 g de MAM, y 17,4 g de MAU. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 926,0 g de agua DI y 4,63 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,1 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,55 g de NaPS en 44 g de agua DI. Dos minutos más tarde se añadió la emulsión monomérica al matraz durante 70 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,58 g de NaPS en 118 g de agua DI separadamente al matraz a una velocidad de 1,09 g/min. Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se detuvo la coalimentación del iniciador y se mantuvo el lote a temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, se reinició la coalimentación del iniciador y se añadió la emulsión monomérica 2 durante 40 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó la emulsión monomérica con un enjuague de 50 g de DI. Después, se enfrió el lote a 65°C y se neutralizó parcialmente con una disolución de 15 g (28% conc.) de amoniaco acuoso en 22 g de agua DI, y a continuación se añadió un par redox. Se enfrió el lote a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 196 g de una disolución acuosa (6.5%) de hidróxido de potasio. El tamaño de partículas medido fue de 100 nm y el contenido de sólidos fue de 46,1% con un pH de 7,8.

Ejemplo de referencia 2. Preparación del polímero en emulsión multietapa. MFE (2,3%) alimentado durante 50% de la alimentación.

25 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1 mezclando 225 g de agua DI, 32,4 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 487,2 g de AB, 329,7 g de MAM, 13,92 g de AMA, 39,15 g de MFE. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2 mezclando 300,0 g de agua DI, 32,4 g (30% activo) de tensioactivo aniónico, 487,2 g de AB, 374,1 g de MAM, y 17,4 g de MAU. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 926,0 g de agua DI y 4,63 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,1 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,55 g de NaPS en 44 g de agua DI. Dos minutos más tarde se añadió la emulsión monomérica 1 al matraz durante 55 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,58 g de NaPS en 118 g de agua DI separadamente al matraz a una velocidad de 1,09 g/min. Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se detuvo la coalimentación del iniciador y se mantuvo el lote a temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, se reinició la coalimentación del iniciador y se añadió la emulsión monomérica 2 durante 55 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó la emulsión monomérica con un enjuague de 50 g de DI. Después, se enfrió el lote a 65°C y se neutralizó parcialmente con una disolución de 15 g (28% conc.) de amoniaco acuoso en 22 g de agua DI, y a continuación se añadió un par redox. Se enfrió el lote a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 196 g de una disolución acuosa (6,5%) de hidróxido de potasio. El tamaño de partículas medido se encontró que era de 107 nm y el contenido de sólidos fue de 46,2% con un pH de 8,0

Ejemplo 3. Preparación del polímero en emulsión multietapa. MFE (2,3%) alimentado durante 30% de la alimentación.

45 Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 1 mezclando 200 g de agua DI, 24,3 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 292,0 g de AB, 186,2 g de MAM, 4,17 g de AMA, y 39,11 g de MFE. Se preparó una emulsión monomérica de la etapa 2 mezclando 409,6 g de agua DI, 40,5 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 681,3 g de AB, 516,9 g de MAM, 17,4 g de MAU, y 9,7 g de AMA. Se montó un matraz de 5 litros de fondo redondo y 4 bocas, provisto de un agitador de paletas, un termopar, una entrada de nitrógeno, y un condensador de reflujo. Se añadieron al matraz 926,0 g de agua DI y 4,63 g (30% activo) de un tensioactivo aniónico y se inició la agitación. Se calentaron los contenidos del matraz a 88°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una porción de 110,1 g de la emulsión monomérica de la etapa 1 al hervidor, seguido de un enjuague con agua DI de 25 g. Se agitaron los contenidos durante 1 minuto y posteriormente se añadió una disolución de 3,55 g de NaPS en 44 g de agua DI. Dos minutos más tarde se añadió la emulsión monomérica 1 al matraz durante 40 minutos. Al mismo tiempo, se alimentó un disolución de 1,58 g de NaPS en 118 g de agua DI separadamente al matraz a una velocidad de 1,09 g/min. Tras terminar la alimentación de la emulsión monomérica 1, se añadió la emulsión monomérica 2 durante 70 minutos. Los contenidos del matraz se mantuvieron a 84-86°C durante las adiciones. Se enjuagó la emulsión monomérica con un enjuague de 50 g de DI. Después, se enfrió el lote a 65°C y se neutralizó parcialmente con una disolución de 15 g (28% conc.) de amoniaco acuoso en 22 g de agua DI, y a continuación se añadió un par redox. Se enfrió el lote a temperatura ambiente. Mientras se enfriaba a < 50°C, se añadieron 196 g de una disolución acuosa (6,5%) de hidróxido de potasio. El tamaño de partículas medido fue de 98 nm y el contenido de sólidos fue de 45,1% con un pH de 7,9.

Ejemplo 4. Formación de la composición de revestimiento acuosa y evaluación de la opacidad.

5 La Tabla 4.1 muestra las composiciones de revestimiento para evaluar el impacto de variar el tamaño de la etapa de monómero adsorbente. Los materiales compuestos se prepararon en un recipiente en el orden enumerado, con un mezclador de laboratorio bajo buenas condiciones de mezclamiento para la adición del TiO₂. La molienda extensora se preparó como una sola gran molienda que se usó para todas las pinturas. Una vez preparados el material compuesto y la molienda extensora, se mezcló la pintura en un tercer recipiente en el orden enumerado para el completado. Se neutralizó TAMOL™ 2002 con KOH. S/Mil se evaluó siguiendo la norma ASTM método de ensayo D-2805.70

Tabla 4.1. Composición de revestimiento acuosa y evaluación del revestimiento.

Ingredientes g (lb)	Contenido total de sólidos	Ejemplo de revestimiento 5	Ejemplo de revestimiento 6 (referencia)	Ejemplo de revestimiento 7 (referencia)	Ejemplo comp. de revestimiento B
Premezcla de material compuesto					
Ejemplo 3	45,1%	122.021 (269,01)			
Ejemplo 2	46,2%		119.821 (264,16)		
Ejemplo 1	46,1%			120.588 (265,85)	
Ejemplo Comp. A	46,3%				119.726 (263,95)
TAMOL™ 2002 KOH	14,7%	2.663 (5,87)	2.663 (5,87)	2.663 (5,87)	2.663 (5,87)
FOAMSTAR™ A-34	97,7%	231 (0,51)	231 (0,51)	231 (0,51)	231 (0,51)
Agua	00%	9.739 (21,47)	12.542 (27,65)	11.902 (26,24)	12.669 (27,93)
TI-PURE™ R-746	76,5%	125.990 (277,76)	125.922 (277,61)	126.003 (277,79)	125.958 (277,69)
Sub-total de material compuesto		260.643 (574,62)	261.178 (575,80)	261.383 (576,25)	261.242 (575,94)
Completado					
RHOPLEX™ VSR-1050	50,0%	112.890 (248,88)	112.831 (248,75)	112.904 (248,91)	112.858 (248,81)
ROPAQUE™ Ultra	30,0%	10.646 (23,47)	10.638 (23,45)	10.646 (23,47)	10.641 (23,46)
Propilenglicol	0,0%	4.218 (9,30)	4.218 (9,30)	4.218 (9,30)	4.218 (9,30)
TEXANOL™	00%	2.109 (4,65)	2.109 (4,65)	2.109 (4,65)	2.109 (4,65)
BYK 348	500%	24 (0,0528)	24 (0,0528)	24 (0,0528)	24 (0,0528)
FOAMSTAR™ A-34	97,7%	467 (1,03)	467 (1,03)	467 (1,03)	467 (1,03)

ES 2 440 797 T5

Ingredientes g (lb)	Contenido total de sólidos	Ejemplo de revestimiento 5	Ejemplo de revestimiento (referencia) 6	Ejemplo de revestimiento (referencia) 7	Ejemplo comp. de revestimiento B
Amoniaco (28%)	0,0%	0,00	0,00	0,00	0,00
ACRYSOL™ RM-2020 NPR	20,0%	11.762 (25,93)	11.757 (25,92)	11.766 (25,94)	11.762 (25,93)
ACRYSOL™ RM-8W	21,5%	1.270 (2,80)	1.270 (2,80)	1.270 (2,80)	1.270 (2,80)
Agua	00%	58.395 (128,74)	58.364 (128,67)	58.400 (128,75)	58.382 (128,71)
Total		463.340 (1.021,49)	463.766 (1.022,43)	464.102 (1.023,17)	463.884 (1.022,69)
Propiedades del revestimiento		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo Comp. B
Brillo a 20°		42	48	45	44
Brillo a 60°		76	77	76	76
S/Mil		6,39	6,31	6,23	5,95
TAMOL™ 2002, RHOPLEX™ VSR-1050, ROPAQUE™ Ultra, ACRYSOL™ RM-2020 NPR y ACRYSOL RM-8W son productos de Dow Chemical Co.; TEXANOL™ es un producto de Eastman Chemical Co.; FOAMSTAR™ A-34 es un producto de Cognis GMBH; TI-PURE™ R-746 es un producto de E.I. DuPont de Nemours and Co.; BYK 348 es un producto de Byk-Chemie GMBH.					

- Las composiciones de revestimiento acuosas de la presente invención, Ejemplos 5-7, proporcionan revestimientos que tienen una opacidad superior a la del Ejemplo comp. B. La disposición del monómero de ácido-P (MFE) en un pulso, durante la formación del polímero en emulsión multietapa usado en el material compuesto de polímero y TiO₂, es preferida con respecto a una composición uniforme.
- 5 Ejemplos 8-10 y Ejemplo comparativo C. Preparación de los polímeros en emulsión multietapa según las enseñanzas de los ejemplos 1-3.
- Ejemplo 8: 2,2% de MFE (betm) añadido en primer lugar en 5-35%(principio) de la alimentación.
- Ejemplo 9: 2,2% de MFE (betm) añadido en 35-65%(medio) de la alimentación.
- 10 Ejemplo 10: 2,2% de MFE (betm) añadido en 65-100%(final) de la alimentación.
- Ejemplo comparativo C. 2,2% de MFE (betm) añadido en 70-100%(final) de la alimentación con MAU en la segunda etapa.
- Ejemplo 11. Formación de la composición de revestimiento acuosa y evaluación de la opacidad del revestimiento.
- 15 La Tabla 11.1 muestra la composición de revestimiento acuosa para evaluar el impacto de la disposición de la etapa de monómero adsorbente. Los materiales compuestos se prepararon en un recipiente en el orden enumerado, con un mezclador de laboratorio bajo buenas condiciones de mezclado para la adición del TiO₂. La molienda extensora se preparó como una sola gran molienda que se usó para todas las pinturas. Una vez preparados el material compuesto y la molienda extensora, se mezcló la pintura en un tercer recipiente en el orden enumerado para el completado. Se neutralizó TAMOL™ 2002 con KOH. S/Mil se evaluó siguiendo la norma ASTM método de
- 20 ensayo D-2805.70.

ES 2 440 797 T5

Tabla 11.1 Composiciones de revestimiento acuosas y evaluación.

Ingredientes g (lb))	Contenido total de sólidos	Ejemplo de revestimiento 12	Ejemplo de revestimiento 13	Ejemplo de revestimiento 14	Ej. comp. de revestimiento D
Premezcla de material compuesto					
Ejemplo 8	46,5%	115.149 (253,86)			
Ejemplo 9	46,6%		115.076 (253,70)		
Ejemplo 10	46,0%			116.292 (256,38)	
Ej. comp. C	46,1%				116.043 (255,83)
TAMOL™ 2002	25,0%	1.737 (3,83)	1.737 (3,83)	1.737 (3,83)	1.737 (3,83)
(25% con KOH)					
FOAMSTAR™ A-34	97,7%	526 (1,16)	526 (1,16)	526 (1,16)	526 (1,16)
Agua	0,0%	35.662 (78,62)	35.811 (78,95)	34.464 (75,98)	34.741 (76,59)
TIPURE™ R-746	76,5%	113.403 (250,01)	113.403 (250,01)	113.403 (250,01)	113.403 (250,01)
<i>Sub-total de material compuesto</i>		266.472 (587,47)	266.554 (587,65)	266.422 (587,36)	266.445 (587,41)
<i>Molienda extensora</i>					
Agua	0,0%	4.046 (8,92)	4.046 (8,92)	4.046 (8,92)	4.046 (8,92)
TAMOL™ 2002 (25% con KOH)	25,0%	408 (0,90)	408 (0,90)	408 (0,90)	408 (0,90)
FOAMSTAR™ A-34	97,7%	680 (1,50)	680 (1,50)	680 (1,50)	680 (1,50)
TERGITOL™	90,0%	1.506 (3,32)	1.506 (3,32)	1.506 (3,32)	1.506 (3,32)
TMN-100X					
MINEX™ 10	100,0%	6.804 (15,00)	6.804 (15,00)	6.804 (15,00)	6.804 (15,00)
<i>Sub-total de molienda extensora</i>		13.444 (29,64)	13.444 (29,64)	13.444 (29,64)	13.444 (29,64)
<i>En el recipiente de completado mezclar los siguientes:</i>					

ES 2 440 797 T5

Ingredientes g (lb))	Contenido total de sólidos	Ejemplo de revestimiento 12	Ejemplo de revestimiento 13	Ejemplo de revestimiento 14	Ej. comp. de revestimiento D
RHOPLEX™ VSR-1050LOE	50,0%	109.592 (241,61)	109.592 (241,61)	109.592 (241,61)	109.592 (241,61)
Premezcla de material compuesto		266.472 (587,47)	266.554 (587,65)	266.422 (587,36)	266.445 (587,41)
Molienda extensora		13.444 (29,64)	13.444 (29,64)	13.444 (29,64)	13.444 (29,64)
ROPAQUE™ Ultra E	30,0%	15.966 (35,20)	15.966 (35,20)	15.966 (35,20)	15.966 (35,20)
OPTIFILM™ Enhancer 400	98,0%	3.384 (7,46)	3.384 (7,46)	3.384 (7,46)	3.384 (7,46)
FOAMSTAR™ A-34	97,7%	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)
Agua	0,0%	32.196 (70,98)	32.196 (70,98)	32.196 (70,98)	32.196 (70,98)
ACRYSOL™ RM-5000	18,5%	7.257 (16,00)	7.257 (16,00)	7.257 (16,00)	7.257 (16,00)
ACRYSOL™ RM-8W	21,5%	2.722 (6,00)	2.722 (6,00)	2.722 (6,00)	2.722 (6,00)
Agua	0,0%	9.072 (20,00)	9.072 (20,00)	9.072 (20,00)	9.072 (20,00)
<i>Total</i>		460.560 (1.015,36)	460.641 (1.015,54)	460.510 (1.015,25)	460.532 (1.015,30)
Propiedades		Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ej. Comp. D
S/Mil		6,37	6,14	6,12	5,98
Brillo a 20°		33,4	35,9	36,8	34,6
Brillo a 60°		66,3	68,4	69,2	67,8

Las composiciones de revestimiento acuosas de la presente invención, Ejemplos 12-14, proporcionan revestimientos que tienen una opacidad superior a la del Ejemplo comp. D. Se prefiere disponer el pulso del monómero de ácido-P (MFE) antes en el procedimiento del polímero en emulsión multietapa para la formación de materiales compuestos de polímero y TiO₂.

5

Ejemplo 15 de referencia - Formación del polímero en emulsión multietapa: (1,5 de MFE / 0,0 de AMA).

Se preparó un polímero en emulsión multietapa según las enseñanzas de los ejemplos 1-3 con las siguientes excepciones composicionales: Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 200 g de agua DI, 27,25 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 285,6 g de AB, 198,9 g de MAM, y 25,5 g de MFE. Se preparó una segunda emulsión monomérica mezclando 420 g de agua DI, 27,75 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 666,4 g de AB, 515,15 g de MAM, y 17 g de MAU. El tamaño de partículas medido fue de 109 nm y el contenido de sólidos fue de 45,8%.

10

Ejemplo 16 de referencia - Formación del polímero en emulsión multietapa (1,2 de MFE / 0,0 de AMA).

5 Se preparó un polímero en emulsión multietapa según el método del Ejemplo 15 con las siguientes excepciones: Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 200 g de agua DI, 27,25 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 285,6 g de AB, 204 g de MAM, y 20,4 g de MFE. Se preparó una segunda emulsión monomérica mezclando 420 g de agua DI, 27,75 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 666,4 g de AB, 515,15 g de MAM, y 17 g de MAU. El tamaño de partículas medido fue de 109 nm y el contenido de sólidos fue de 45,9%.

Ejemplo 17 - Formación del polímero en emulsión multietapa (1,2 de MFE / 0,5 de AMA).

10 Se preparó un polímero en emulsión multietapa según el método del Ejemplo 15 con las siguientes excepciones: Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 200 g de agua DI, 27,25 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 285,6 g de AB, 190,38 g de MAM, 25,5 g de MFE, y 8,52 g de AMA. Se preparó una segunda emulsión monomérica mezclando 420 g de agua DI, 27,75 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 666,4 g de AB, 515,15 g de MAM, y 17 g de MAU. El tamaño de partículas medido fue de 98 nm y el contenido de sólidos fue de 45,7%.

Ejemplo 18 - Formación del polímero en emulsión multietapa (1,2 de MFE / 0,4 de AMA).

15 Se preparó un polímero en emulsión multietapa según el método del Ejemplo 15 con las siguientes excepciones: Se preparó una primera emulsión monomérica mezclando 200 g de agua DI, 27,25 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 285,6 g de AB, 197,22 g de MAM, 20,4 g de MFE, y 6,78 g de AMA. Se preparó una segunda emulsión monomérica mezclando 420 g de agua DI, 27,75 g (30% activo) del tensioactivo aniónico A, 666,4 g de AB, 515,15 g de MAM, y 17 g de MAU. El tamaño de partículas medido fue de 96 nm y el contenido de sólidos fue de 45,9%.

20 Ejemplo 19. Evaluación del efecto del co-ácido de los polímeros en emulsión multietapa sobre la resistencia a la abrasión de los revestimientos.

25 Se prepararon composiciones de revestimiento acuosas que incluían materiales compuestos formados a partir de polímeros en emulsión multietapa, ejemplos 15-18 y se evaluaron los revestimientos preparados a partir de los mismos para determinar la resistencia a la abrasión. Los resultados se recogen en la tabla 19.2. Se prepararon los materiales compuestos en un recipiente, en el orden enumerado, con un mezclador de laboratorio bajo buenas condiciones de mezclamiento para la adición de TiO₂. Se preparó la molienda extensora en un recipiente separado. Una vez preparados el material compuesto y la molienda extensora, se mezcló el revestimiento acuoso en un tercer recipiente en el orden enumerado para la formulación. El ensayo de resistencia a la abrasión (basado en ASTM D 2486-00) se realizó recogiendo 8 puntos de resultados de cada revestimiento.

Tabla 19.1 Preparación de los materiales compuestos y las composiciones de revestimiento acuosas.

Ingredientes g (lb)				
Premezcla de material compuesto				
Ejemplo de polímero 15 (referencia)	111.765 (246,4)			
Ejemplo de polímero 16 (referencia)		110.813 (244,3)		
Ejemplo de polímero 17			113.171 (249,5)	
Ejemplo de polímero 18				109.905 (242,3)
FOAMSTAR™ A-34	227 (0,5)	227 (0,5)	227 (0,5)	227 (0,5)
Agua	22.271 (49,1)	23.042 (50,8)	20.865 (46,0)	24.131 (53,2)
Suspensión de TiO ₂	113.852 (251,0)	113.852 (251,0)	113.852 (251,0)	113.852 (251,0)
<i>Sub-total de material compuesto</i>	248.115 (547,0)	247.888 (546,5)	248.115 (547,0)	248.115 (547,0)

ES 2 440 797 T5

Ingredientes g (lb)				
<i>Molienda</i>				
TAMOL™ 2002 neutralizado	1.043 (2,3)	1.043 (2,3)	1.043 (2,3)	1.043 (2,3)
Tensioactivo coadyuvante de humidificación	1.134 (2,5)	1.134 (2,5)	1.134 (2,5)	1.134 (2,5)
Antiespumante de molienda	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)
Agua	9.072 (20,0)	9.072 (20,0)	9.072 (20,0)	9.072 (20,0)
Agentes extensores	12.701 (28,0)	12.701 (28,0)	12.701 (28,0)	12.701 (28,0)
ACRY SOL™ RM-5000	4.536 (10,0)	4.536 (10,0)	4.536 (10,0)	4.536 (10,0)
<i>Sub-total de molienda</i>	28.939 (63,8)	28.939 (63,8)	28.939 (63,8)	28.939 (63,8)
Emulsión RHOPLEX™	99.654 (219,7)	99.654 (219,7)	99.654 (219,7)	99.654 (219,7)
Plastificante	1.542 (3,4)	1.497 (3,3)	1.542 (3,4)	1.497 (3,3)
Hidróxido de potasio (5%)	1.179 (2,6)	454 (1,00)	590 (1,3)	1.089 (2,4)
ROPAQUE™ Ultra	29.483 (65,0)	29.483 (65,0)	29.483 (65,0)	29.483 (65,0)
Antiespumante de completado.	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)	454 (1,00)
ACRY SOL™ RM-5000	7.530 (16,6)	5.897 (13,0)	7.303 (16,1)	8.301 (18,3)
ACRY SOL™ RM-8W	1.905 (4,2)	1.996 (4,4)	1.134 (2,5)	1.950 (4,3)
Agua	43.000 (94,8)	45.994 (101,4)	44.679 (98,5)	44.679 (98,5)
<i>Total</i>	461.802 (1.018,1)	462.301 (1.019,2)	461.893 (1.018,3)	462.982 (1.020,7)

Tabla 19.2 Efecto del co-ácido sobre las propiedades del revestimiento acuoso y la resistencia a la abrasión de los revestimientos.

Ejemplo	MFE / AMA(betm)	Resistencia a la abrasión	Estabilidad del revestimiento acuoso
Ejemplo 15 (referencia)	1,5/0,0	ND	Revestimiento solidificado
Ejemplo 16 (referencia)	1,2/0,0	ND	Revestimiento solidificado
Ejemplo 17	1,5/0,5	824	Material compuesto asentado

Ejemplo	MFE / AMA(betm)	Resistencia a la abrasión	Estabilidad del revestimiento acuoso
Ejemplo 18	1,2/0,4	926	Excelente

5 El uso de co-ácido en los polímeros en emulsión multietapa de la invención, favorece la capacidad de realización del polímero y la estabilidad del revestimiento acuoso (mayores cantidades de MFE, requieren mayores concentraciones de co-ácido). Una menor concentración de co-ácido, favorece la resistencia a la abrasión del revestimiento que incluye polímero en emulsión multietapa y material compuesto de TiO₂.

Ejemplo 29. Evaluación del efecto de co-ácido de los polímeros en emulsión multietapa, sobre la opacidad y la resistencia a la abrasión de los revestimientos preparados a partir de los mismos. Se prepararon composiciones de revestimiento acuosas, que incluían materiales compuestos formados a partir de polímeros en emulsión multietapa y se evaluaron los revestimientos para determinar la opacidad y la resistencia a la abrasión.

10 Tabla 29.1 Efecto del co-ácido sobre la resistencia a la abrasión de los polímeros en emulsión multietapa.

Ejemplo de polímero en emulsión	% de AMA	PS (nm)	% de MFE	Brillo a 20°	Brillo a 60°	Opacidad S/mil	N° de resistencia a la abrasión
20	0,4	103	2	10,1	41,6	6,44	653
21 (referencia)	0,8	111	2	9,2	40,2	6,63	499
22	0,4	82	2	8,4	39,1	6,43	755
23 (referencia)	0,8	68	2	6,6	35,4	6,05	468
24	0,4	70	2,3	7,8	37,3	6,64	712
25 (referencia)	0,8	68	2,3	8,3	38,6	6,21	542
26	0,4 de IA	113	2,3*	9,8	41,7	6,50	783
27 (referencia)	0,4 de HEMA	115	2,3*	8,4	39,4	6,01	977
28 (referencia)	0	112	2,3*	10,3	42,0	6,80	1.035
% de MFE se basa en el peso total de monómero. Todo el MFE se carga en la Etapa 1 (excluido de la semilla de ME)							
* Todo el MFE se carga en la Etapa 1 (MFE está incluido en la semilla de ME)							
% de AMA se basa en el peso total de monómero y se añade uniformemente a lo largo del procedimiento.							

Los 3 primeros pares de muestras se realizaron en la misma serie de revestimientos.

Los 3 últimos grupos de muestras se evaluaron en una serie de revestimientos distinta.

15 El uso de co-ácido en polímeros en los emulsión multietapa de la invención, favorece una menor concentración de co-acid AMA con respecto a una mayor concentración de AMA, basándose en la resistencia a la abrasión de los

revestimientos que incorporan materiales compuestos de TiO₂ y polímero en emulsión multietapa que incorporan los polímeros en emulsión.

Ejemplo 38. Evaluación del efecto de co-ácido y MAU de polímeros en emulsión multietapa, sobre la opacidad de revestimientos preparados a partir de los mismos.

- 5 Se prepararon composiciones de revestimiento acuosas que incluían materiales compuestos formados a partir de TiO₂ y polímeros en emulsión multietapa, y se evaluaron los revestimientos para determinar la opacidad y el brillo.

Tabla 38.1 Efecto del co-ácido sobre la opacidad de los polímeros multietapa.

Cada par se formuló en la misma serie y formulación, pero no el grupo entero de resultados.								
Ejemplo de polímero en emulsión	Composición	% de MFE (betm)	% de MFE en etapa pulsada	% de MAU (betm)	% de MAU pulsado en etapa de MFE	Brillo a 20°	Brillo a 60°	Opacidad S/mil
30 (referencia)	50 (58 AB/ 36,8 MAM/ 3,6 MFE/ 1,6 AMA) // 50 (58 AB/ 42 MAM)	1,8	3,6	0	0	42,1	73,3	6,58
31 (referencia)	50 (58 AB/ 35,8 MAM/ 1 MAU/ 3,6 MFE/ 1,6 AMA) // 50 (58 AB/ 42 MAM)	1,8	3,6	0,5	1,0	45,5	73,8	6,84
32 (referencia)	40 (58 AB/ 35,5 MAM/ 4,5 MFE/ 2 AMA) // 60 (58 AB/ 41,17 MAM/ 0,83 MAU)	1,8	4,5	0,5	0,0	45,6	73,5	6,86
33	40 (58 AB/ 34,25 MAM/ 1,25 MAU/ 4,5 MFE/ 2 AMA) // 60 (58 AB/ 42 MAM)	1,8	4,5	0,5	1,3	47,2	73,6	7,10
34 (referencia)	30 (59,6 AB/ 34,2 MAM/ 6,2 MFE) // 70 (58 AB/ 41,3/ 0,7 MAU) -- sin AMA	1,86	6,2	0,5	0,0	42,6	73,3	6,68
35 (referencia)	30 (59,6 AB/ 32,45 MAM/ 1,75 MAU/ 6,2 MFE) // 70 (58 AB/ 42 MAM) -- sin AMA	1,86	6,2	0,5	1,8	45	7,3	6,99
36	65 (56 AB/ 43,6 MAM/ 0,4 AMA) // 35 (56 AB/ 35,88 MAM / 6,29 MFE/ MAU/ 0,4 AMA)	2,2	6,3 último tercio	0,5	1,43	36,8	69,2	6,12
37	35 (56 AB/ 43,6 MAM/ 0,4 AMA) // 35 (56 AB/ 42,17 MAM/ 1,43 MAU/ 0,4 AMA) // 30 (56 AB/ 36,27 MAM / MFE/ 0,4 AMA)	2,2	73,3	0,5	0	3,46	67,8	5,98

Las co-etapas de MFE y MAU de los polímeros en emulsión multietapa de la invención, proporcionan una mejor opacidad de los revestimientos que incluyen los materiales compuestos formados a partir de TiO₂ y los polímeros en emulsión.

Ejemplo 43. Efecto de SSE como co-ácido con MFE.

5 Tabla 43.1 Efecto de co-ácido copolimerizado del polímero en emulsión multietapa.

Los materiales compuestos se formaron a partir de los polímeros en emulsión multietapa, ejemplos 39-42, con TIPURE R-746 (TiO₂), luego se formularon en una composición de revestimiento acuosa PVC=29,19; VS=34,01, y se evaluaron los revestimientos para determinar la resistencia a la abrasión y opacidad.

Ejemplo de polímero en emulsión	Composición	% de MFE (betm) % en peso	% de MFE en etapa pulsada	% en peso de co-ácido	Resistencia a la abrasión	Brillo a 60°	S/mil Equil. 1 día
39	30,4 (56 AB/ 33,97 MAM/ 8,7 MFE/1,33 AMA) //70 (56 AB/ 43,29 MAM / 0,71 MAU)	2,6	8,7% (comienzo)	0,4% de AMA	958	36,1	6,49
40	30 (56 AB/ 33,97 MAM/ 8,7 MFE/1,33 SSE) //70 (56 AB/ 43,29 MAM / 0,71 MAU)	2,6	8,7% (comienzo)	0,4% de SSE	1.208	37,8	6,40
41	30 (56 AB/ 36,0 MAM/ 6,7 MFE/ 1,33 AMA) //70 (56 AB/ 43,29 MAM / 0,71 MAU)	2	6,7% (comienzo)	0,4% de AMA	822	12,71	6,38
42	30,4 (56 AB/ 36,0 MAM/ 6,7 MFE/1,33 SSE) //70 (56 AB/ 43,29 MAM /0,71 MAU)	2	6,7% (comienzo)	0,4% de SSE	1.157	41,1	6,28

El SSE como co-ácido con MFE en los polímeros en emulsión multietapa de esta invención usado en materiales compuestos de TiO₂ y polímero, proporciona revestimientos que tienen mayor resistencia a la abrasión y brillo con respecto a AMA como co-ácido, con una modesta disminución en opacidad.

10 Ejemplo 47. Efecto del monómero multietilénicamente insaturado copolimerizado de la etapa de monómero de ácido-P.

15 Se prepararon materiales compuestos que incluían polímeros en emulsión multietapa, Ejemplo 44 y referencia ex 45 y 46, en un recipiente, en el orden enumerado, en un mezclador de laboratorio bajo condiciones de mezclado adecuadas para la adición de TiO₂. Se preparó la molienda extensora como una sola gran molienda, que se usó para las tres composiciones de revestimiento acuosas. Una vez preparados el material compuesto y la molienda extensora, se mezcló la pintura en un tercer recipiente en el orden enumerado para la formulación. Se evaluó la opacidad S/Mil siguiendo la norma ASTM método de ensayo D-2805.70. El ensayo de resistencia a la abrasión (basado en ASTM D 2486-00) se realizó recogiendo 8 puntos de resultados de cada revestimiento.

Ingredientes g (lb)			
Premezcla de material compuesto			
Ejemplo de polímero en emulsión 44	119.295 (263,0)		
Ejemplo ref. de polímero en emulsión 45		119.658 (263,8)	
Ejemplo ref. de polímero en emulsión 46			117.707 (259,5)

ES 2 440 797 T5

Ingredientes g (lb)			
FOAMSTAR™ A-34	227 (0,5)	227 (0,5)	227 (0,5)
Agua	23.088 (50,9)	22.680 (50,0)	24.675 (54,4)
KRONOS®4311	114.668 (252,8)	114.668 (252,8)	114.668 (252,8)
<i>Sub-total de material compuesto</i>	<i>257.232 (567,1)</i>	<i>257.232 (567,1)</i>	<i>257.232 (567,1)</i>
<i>Molienda extensora</i>			
Agua	22.680 (50,0)	22.680 (50,0)	22.680 (50,0)
TAMOL™ 165A	544 (1,2)	544 (1,2)	544 (1,2)
BYK®-021	680 (1,5)	680 (1,5)	680 (1,5)
TERGITOL™ TMN 10	1.497 (3,3)	1.497 (3,3)	1.497 (3,3)
MINEX® 10	6.804 (15,0)	6.804 (15,0)	6.804 (15,0)
ACRYSOL™ RM-5000	2.268 (5,0)	2.268 (5,0)	2.268 (5,0)
<i>Sub-total de molienda extensora</i>	<i>34.518 (76,1)</i>	<i>34.518 (76,1)</i>	<i>34.518 (76,1)</i>
<i>En el recipiente de completado mezclar lo siguiente:</i>			
RHOPLEX™ VSR-1050LOE	99.201 (218,7)	98.021 (216,1)	99.201 (218,7)
OPTIFILM™ Enhancer 400	2.177 (4,8)	2.177 (4,8)	2.177 (4,8)
Premezcla del material compuesto			
<i>Molienda extensora</i>			
ROPAQUE™ Ultra	15.876 (35,0)	15.876 (35,0)	15.876 (35,0)
BYK®-021	454 (1,0)	454 (1,0)	454 (1,0)
Hidróxido de potasio (5%)	0,0	862 (1,9)	0,0
ACRYSOL™ RM-5000	10.705 (23,6)	10.795 (23,8)	10.705 (23,6)
Agua	36.832 (81,2)	38.465 (84,8)	38.283 (84,4)
ACRYSOL™ RM-8W	1.542 (3,4)	1.633 (3,6)	1.542 (3,4)

ES 2 440 797 T5

Tabla 47.1 Efecto del monómero multietilénicamente insaturado copolimerizado

Ejemplo de polímero emulsión	de en Composición	MFE / Co-ácido, % en peso	MAAL, Etapa I, % en peso	MAAL betm, % en peso	Resistencia a la abrasión	Opacidad
					promedio de 8	
44	30 (56 AB / 38,67 MAM / 1,33 SSE / 4 MFE//70 (56 AB / 43,29 MAM / 0,71 MAU)	1,2 / 0,4SSE	0,00	0,00	1.584	6,40
Ej. de referencia 45	30 (56 AB / 38,7 MAM / 1,3 SSE / 4 MFE/0,5MAAL)// 70 (56 AB / 43,3 MAM / 0,7 MAU)	1,2 / 0,4SSE	0,50	0,15	1.166	6,47
Ej. de referencia 46	30 (56 AB / 38,7 MAM / 1,3 SSE / 4 MFE/1MAAL)// 70 (56 AB / 43,3 MAM / 0,7 MAU)	1,2 / 0,4SSE	1,00	0,30	1.121	6,47
<p>MAAL a 0,5%-1%, en peso, en la misma etapa que MFE en los polímeros en emulsión multietapa de esta invención, proporciona revestimientos que incluyen materiales compuestos de TiO₂ y polímero, que muestran deterioro en la resistencia a la abrasión a aproximadamente opacidad constante.</p>						

REIVINDICACIONES

1. Un polímero en emulsión multietapa que comprende, como unidades copolimerizadas:
- 5 de 0,5% a 5%, en peso de un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo dicho monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo (un "monómero de ácido P") basado en el peso de dicho polímero en emulsión;
- de 0,01% a 0,6% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, o sales del mismo, en donde el segundo monómero que contiene ácido excluye monómeros ácido-P;
- de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y
- 10 al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; teniendo dicho polímero en emulsión una Tg calculada de -10 °C a 20 °C; en donde dicho polímero en emulsión se forma mediante la copolimerización en emulsión de dicho al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado, en donde de 75% a 100% en peso de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho
- 15 segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comprende de 10% a 50% del peso total del monómero;
- en donde dicho 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comienza en un intervalo de 0 a 65% del peso total de monómero añadido; y
- 20 en donde dicha etapa en la que 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado comprende además la adición de 0,01% a 0,6%, en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, del segundo monómero que contiene ácido, en donde el segundo monómero que contiene ácido excluye monómeros de ácido-P.
- 25 2. El polímero en emulsión multietapa según la reivindicación 1, en donde dicho segundo monómero que contiene ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido metacrílico y sulfonato sódico de estireno.
3. El polímero en emulsión multietapa según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha etapa en la que 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado comprende además la adición de 0,01% a 3%, en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, de monómero que contiene grupo reactivo con aldehído.
- 30 4. Un método para formar un polímero en emulsión multietapa que comprende, como unidades copolimerizadas:
- de 0,5% a 5%, en peso de un monómero de ácido que contiene fósforo, conteniendo el monómero al menos una insaturación etilénica y un grupo de ácido de fósforo (un "monómero de ácido P") basado en el peso de dicho polímero en emulsión;
- 35 de 0,01% a 0,6% en peso, basado en el peso del polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, o sales del mismo, en donde el segundo monómero que contiene ácido excluye monómeros ácido-P;
- de 0% a 0,05% en peso de monómero multietilénicamente insaturado, basado en el peso de dicho polímero en emulsión; y
- al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado;
- dicho polímero en emulsión que tiene una Tg calculada de -10 °C a 20 °C; que comprende:
- 40 (a) una emulsión que copolimeriza dicho al menos un segundo monómero monoetilénicamente insaturado; y
- (b) añadir de 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comprende de 10% a 50% del peso total de monómero;
- 45 en donde dicho 75% a 100%, en peso, de dicho monómero de ácido-P se añade conjuntamente con dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado, durante una etapa que comienza en un intervalo de 0 a 65% del peso total de monómero añadido; y
- en donde dicha etapa en donde 75% a 100%, en peso, de dicho monómero ácido-P se añade al mismo tiempo que dicho segundo monómero monoetilénicamente insaturado además comprende la adición de

desde 0,01% a 0,6%, en peso, basado en el peso de dicho polímero en emulsión, segundo monómero que contiene ácido, en donde el segundo monómero que contienen ácido excluye los monómeros ácido-P.

- 5 5. Una partícula de material compuesto que comprende: a) una partícula de TiO_2 ; y b) una pluralidad de partículas poliméricas del polímero en emulsión multietapa según la reivindicación 1, adsorbidas en la superficie de dicha partícula de TiO_2 .
6. Una composición de revestimiento acuosa que comprende la partícula de material compuesto, según la reivindicación 5.
7. Un método para proporcionar un revestimiento que comprende:
- 10 (a) formar la composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 6;
- (b) aplicar dicha composición de revestimiento acuosa a un sustrato; y
- (c) secar, o dejar secar, dicha composición de revestimiento acuosa aplicada.