

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 547**

51 Int. Cl.:

C09D 151/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2014 PCT/EP2014/076353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014 E 14815269 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3080176**

54 Título: **Polímeros multietapa y composiciones de los mismos**

30 Prioridad:

13.12.2013 US 201361915598 P

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

26.04.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HARRIS, PAUL J.;
DREWERY, MICHAEL J.;
CASEBOLT, ERIC y
FOLEY, NICHOLAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 665 547 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros multietapa y composiciones de los mismos

Campo de la divulgación

5 La presente divulgación se refiere generalmente a polímeros multietapa, así como a composiciones de revestimiento que contienen polímeros multietapa para su uso en una variedad de aplicaciones.

Antecedentes

10 Las pinturas y revestimientos basados en polímeros en emulsión, generalmente denominados pinturas o revestimientos de "látex", se conocen bien y se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones. En particular, las pinturas de látex han capturado una porción significativa del mercado de pinturas de interior y de exterior, en primer lugar debido a sus ventajas significativas con respecto a las pinturas a base de disolvente orgánico. Por ejemplo, las pinturas de látex ofrecen una limpieza más fácil que las pinturas a base de disolvente. Las pinturas de látex también proporcionan niveles reducidos de disolventes orgánicos volátiles en comparación con las pinturas a base de disolvente.

15 A pesar de sus muchas ventajas, las propiedades de revestimiento y estabilidad de almacenamiento de muchas pinturas de látex pueden ser inferiores que aquellas de las pinturas a base de disolvente. Por ejemplo, los revestimientos formados a partir de pinturas de látex a menudo presentan durabilidad y adhesión reducidas en comparación con los revestimientos formados a partir de pinturas a base de disolvente orgánico. Por lo tanto, existe una necesidad continua de látex que puedan proporcionar revestimientos o películas que tengan propiedades de rendimiento excelentes, incluyendo resistencia al bloqueo, resistencia al agua y química (por ejemplo, resistencia a la tinción), resistencia al frotamiento y formación de película excelente.

Sumario de la divulgación

25 En el presente documento se proporcionan polímeros multietapa que comprenden (i) una primera etapa que comprende un primer copolímero que tiene una primera temperatura de transición vítrea teórica (T_g), el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y (ii) una segunda etapa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados. Los polímeros multietapa pueden estar en forma de partículas multicapa que comprenden (i) una primera capa que comprende un primer copolímero que tiene una primera T_g teórica, el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y (ii) una segunda capa que rodea al menos una porción de la primera capa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados. En algunas realizaciones, el polímero multietapa (o las partículas multicapa) pueden presentar una T_g única, medida usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un intervalo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

35 El primer copolímero puede tener una T_g teórica de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos (por ejemplo, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos). El segundo polímero puede tener una T_g teórica de al menos $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por ejemplo, de al menos $90\text{ }^{\circ}\text{C}$). La segunda T_g teórica puede ser de al menos $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayor que la primera T_g teórica (por ejemplo, al menos $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayor que la primera T_g teórica, o al menos $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayor que la primera T_g teórica).

40 El primer polímero del copolímero puede incluir un copolímero de base acrílica. En algunas realizaciones, el primer copolímero puede derivar de (i) uno o más monómeros de (met)acrilato (por ejemplo, desde más del 80 % en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato tales como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero); (ii) uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico (desde más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de ácido itacónico); (iii) uno o más monómeros acetoacetoxi (desde más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso de (met)acrilato de acetoacetoxietilo); (iv) uno o más monómeros que contienen fósforo (desde más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de (met)acrilato de 2-fosfoetilo); y (v) opcionalmente uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados, excluyendo monómeros (i), (ii), (iii), y (iv).

50 El segundo polímero puede derivar de al menos el 50 % en peso de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero. En algunas realizaciones, el segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que, cuando se homopolimerizan, forman un polímero que tiene una T_g , según se mide usando DSC, de al menos $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. En algunos casos, el segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el segundo polímero puede derivar de al menos el 90 % en peso de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinación de los mismos, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero. En determinadas realizaciones, el segundo polímero deriva de al menos el 95 % en peso de metacrilato de metilo, basado en el peso total de monómeros usados para formar el segundo copolímero.

Se proporcionan también composiciones acuosas que comprenden uno o más de los polímeros multietapa (o partículas multicapa) descritos anteriormente. Las composiciones acuosas pueden incluir además uno o más aditivos, incluyendo pigmentos, cargas, dispersantes, coalescentes, agentes modificadores del pH, plastificantes, desespumantes, tensioactivos, espesantes, biocidas, codisolventes y combinaciones de los mismos. En algunos casos, la composición puede ser, por ejemplo, una composición de revestimiento, tal como una pintura, una imprimación o una formulación de pintura e imprimación todo en uno.

En algunas realizaciones, la composición acuosa puede comprender además uno o más tensioactivos de fosfato de arilo. Por ejemplo, la composición puede incluir desde más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, basado en el peso total de todos los componentes de la composición acuosa. En determinadas realizaciones, el tensioactivo de fosfato de arilo puede comprender un fosfato de trisilfenol alcoxilado.

También se proporcionan procedimientos para producir los polímeros multietapa (o partículas multicapa) descritos en el presente documento.

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, el término "monómero de (met)acrilato" incluye monómeros de acrilato, de metacrilato, de diacrilato y de dimetacrilato.

Como se usa en el presente documento, el término "temperatura de transición vítrea teórica" o "T_g teórica" se refiere a la T_g estimada de un polímero o copolímero calculada usando la ecuación de Fox. La ecuación de Fox se puede usar para estimar la temperatura de transición vítrea de un polímero o copolímero según se describe, por ejemplo, en L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, pág. 357 (1992) y T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc, 1, 123 (1956), ambos incorporados en el presente documento por referencia. Por ejemplo, la temperatura de transición vítrea teórica de un copolímero derivado de los monómeros *a*, *b*, ..., e *i* puede calcularse de acuerdo con la ecuación a continuación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_a}{T_{ga}} + \frac{w_b}{T_{gb}} + \dots + \frac{w_i}{T_{gi}}$$

en la que *w_a* es la fracción en peso de monómero *a* en el copolímero, T_{ga} es la temperatura de transición vítrea de un homopolímero de monómero *a*, *w_b* es la fracción en peso de monómero *b* en el copolímero, T_{gb} es la temperatura de transición vítrea de un homopolímero de monómero *b*, *w_i* es la fracción en peso de monómero *i* en el copolímero, T_{gi} es la temperatura de transición vítrea de un homopolímero del monómero *i*, y T_g es la temperatura de transición vítrea teórica del copolímero derivado de los monómeros *a*, *b*, ..., e *i*.

En el presente documento se proporcionan polímeros multietapa que comprenden (i) una primera etapa que comprende un primer copolímero que tiene una primera T_g teórica, el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y (ii) una segunda etapa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados. Los polímeros multietapa pueden estar en forma de partículas multicapa que comprenden (i) una primera capa que comprende un primer copolímero que tiene una primera T_g teórica, el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y (ii) una segunda capa que rodea al menos una porción de la primera capa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados.

Las partículas multicapa pueden incluir una primera capa y una segunda capa que rodea al menos una porción de la primera capa. Por ejemplo, las partículas multicapa pueden variar desde partículas núcleo-cubierta (core-shell) hasta las partículas denominadas "bellota", en las que la segunda capa rodea una porción sustancial de la primera capa sea de una manera continua, semi-continua o discontinua (por ejemplo, de tal manera que la segunda capa forme al menos el 10 %, al menos el 15 %, al menos el 20 %, al menos el 25 %, al menos el 30 %, al menos el 35 %, al menos el 40 %, al menos el 45 %, al menos el 50 %, al menos el 55 %, al menos el 60 %, al menos el 65 %, al menos el 70 %, al menos el 75 %, al menos el 80 %, al menos el 85 %, al menos el 90 %, o al menos el 95 % de la superficie de la partícula). En algunas realizaciones, la primera capa y la segunda capa forman el primer y el segundo dominios dentro de la partícula multicapa, en la que la segunda capa rodea al menos una porción de la primera capa.

La proporción en peso de la primera etapa (o primera capa) a la segunda etapa (o segunda capa) puede ser al menos 5:1 (por ejemplo, al menos 5,5:1, al menos 6:1, al menos 6,5:1, al menos 7:1, al menos 7,5:1, al menos 8:1, al menos 8,5:1, al menos 9:1, al menos 9,5:1, al menos 10:1, al menos 11:1, al menos 12:1, al menos 13:1, al menos 14:1, al menos 15:1, al menos 16:1, al menos 17:1, al menos 18:1, o al menos 19:1). La proporción en peso de la primera etapa (o primera capa) hasta la segunda etapa (o segunda capa) puede ser 20:1 o inferior (por ejemplo, 19:1 o inferior, 18:1 o inferior, 17:1 o inferior, 16:1 o inferior, 15:1 o inferior, 14:1 o inferior, 13:1 o inferior, 12:1 o inferior,

11:1 o inferior, 10:1 o inferior, 9,5:1 o inferior, 9:1 o inferior, 8,5:1 o inferior, 8:1 o inferior, 7,5:1 o inferior, 7:1 o inferior, 6,5:1 o inferior, 6:1 o inferior o 5,5:1 o inferior).

5 La proporción en peso de la primera etapa (o primera capa) hasta la segunda etapa (o segunda capa) puede variar desde cualquiera de las proporciones mínimas descritas anteriormente hasta cualquiera de los valores máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, la proporción en peso de la primera etapa (o primera capa) hasta la segunda etapa (o segunda capa) puede ser desde 5:1 hasta 20:1 (por ejemplo, desde 5:1 hasta 15:1 o desde 5:1 hasta 10:1).

10 En algunas realizaciones, la primera T_g teórica puede ser 30 °C o inferior (por ejemplo, 25 °C o inferior, 20 °C o inferior, 15 °C o inferior, 10 °C o inferior, 5 °C o inferior, 0 °C o inferior, -5 °C o inferior, -10 °C o inferior, -15 °C o inferior, -20 °C o inferior, -25 °C o inferior, -30 °C o inferior, -35 °C o inferior, -40 °C o inferior o -45 °C o inferior). En algunas realizaciones, la primera T_g teórica puede ser al menos -50 °C (por ejemplo, al menos -45 °C, al menos -40 °C, al menos -35 °C, al menos -30 °C, al menos -25 °C, al menos -20 °C, al menos -15 °C, al menos -10 °C, al menos -5 °C, al menos 0 °C, al menos 5 °C, al menos 10 °C, al menos 15 °C, al menos 20 °C o al menos 25 °C).

15 La primera T_g teórica puede variar desde cualquiera de los valores mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los valores máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, la primera T_g teórica puede variar desde -50 °C hasta 30 °C (por ejemplo, desde -30 °C hasta 30 °C, desde -10 °C hasta 25 °C o desde -0 °C hasta 20 °C).

20 En algunas realizaciones, la segunda T_g teórica puede ser al menos 60 °C (por ejemplo, al menos 65 °C, al menos 70 °C, al menos 75 °C, al menos 80 °C, al menos 85 °C, al menos 90 °C, al menos 95 °C, al menos 100 °C, al menos 105 °C, al menos 110 °C o al menos 115 °C). En algunas realizaciones, la segunda T_g teórica puede ser 120 °C o menos (por ejemplo, 115 °C o inferior, 110 °C o inferior, 105 °C o inferior, 100 °C o inferior, 95 °C o inferior, 90 °C o inferior, 85 °C o inferior, 80 °C o inferior, 75 °C o inferior, 70 °C o inferior o 65 °C o inferior).

25 La segunda T_g teórica puede variar desde cualquiera de los valores mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los valores máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, la segunda T_g teórica puede variar desde 60 °C hasta 120 °C (por ejemplo, desde 75 °C hasta 120 °C, desde 80 °C hasta 110 °C o desde 90 °C hasta 110 °C).

30 La segunda T_g teórica puede ser superior a la primera T_g teórica. En algunas realizaciones, la segunda T_g teórica puede ser al menos 40 °C superior a la primera T_g teórica (por ejemplo, al menos 45 °C superior, al menos 50 °C superior, al menos 55 °C superior, al menos 60 °C superior, al menos 65 °C superior, al menos 70 °C superior, al menos 75 °C superior, al menos 80 °C superior, al menos 85 °C superior, al menos 90 °C superior, al menos 95 °C superior, al menos 100 °C superior, al menos 105 °C superior, al menos 110 °C superior, al menos 115 °C superior o al menos 120 °C superior).

35 En algunas realizaciones, el polímero multietapa (o la partícula multicapa) presenta una T_g única, medida usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), de al menos -10 °C (por ejemplo, al menos -5 °C, al menos 0 °C, al menos 5 °C, al menos 10 °C, al menos 15 °C o al menos 20 °C). En algunas realizaciones, el polímero multietapa (o la partícula multicapa) presenta una T_g única, medida usando DSC, de 25 °C o inferior (por ejemplo, 20 °C o inferior, 15 °C o inferior, 10 °C o inferior, 5 °C o inferior, 0 °C o inferior o -5 °C o inferior).

40 El polímero multietapa (o la partícula multicapa) puede presentar una T_g única, medida usando DSC, que varía desde cualquiera de los valores mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los valores máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, el polímero multietapa (o la partícula multicapa) puede presentar una T_g única, medida usando DSC, desde -10 °C hasta 25 °C (por ejemplo, desde 0 °C hasta 25 °C o desde 10 °C hasta 25 °C). La temperatura de transición vítrea se puede determinar por calorimetría diferencial de barrido (DSC) midiendo la temperatura del punto medio usando la norma ASTM D 3418-12e1.

45 El primer copolímero y el segundo polímero pueden derivar de monómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros etilénicamente insaturados de ejemplo incluyen monómeros de (met)acrilato, monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), monómeros alifáticos etilénicamente insaturados (por ejemplo, butadieno), monómeros de ésteres vinílicos (por ejemplo, acetato de vinilo) y combinaciones de los mismos.

50 En algunas realizaciones, el primer polímero del copolímero puede incluir un copolímero de base acrílica. Los copolímeros de base acrílica incluyen copolímeros derivados de uno o más monómeros de (met)acrilato. El copolímero de base acrílica puede ser un polímero acrílico puro (es decir, un copolímero derivado en primer lugar de monómeros de (met)acrilato), un polímero acrílico de estireno (es decir, un copolímero derivado de estireno y uno o más monómeros de (met)acrilato), o un polímero acrílico de vinilo (es decir, un copolímero derivado de uno o más monómeros de éster vinílico y uno o más monómeros de (met)acrilato).

55 El primer copolímero puede derivar de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados. Como se usa en el presente documento, la expresión "monómero blando etilénicamente insaturado" se refiere a un monómero etilénicamente insaturado que, cuando se homopolimeriza, forma un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea, según se mide usando la calorimetría diferencial de barrido (DSC), de 0 °C o inferior. Los monómeros blandos etilénicamente insaturados son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, acrilato de etilo (T_g = -24 °C), acrilato de butilo (acrilato de n-butilo, T_g = -54 °C), acrilato de sec-butilo (T_g = -26 °C), acrilato de sec-

5 butilo ($T_g = -26\text{ °C}$), acrilato de isobutilo ($T_g = -24\text{ °C}$), acrilato de n-hexilo ($T_g = -45\text{ °C}$), metacrilato de n-hexilo ($T_g = -5\text{ °C}$), acrilato de 2-etilhexilo ($T_g = -85\text{ °C}$), metacrilato de 2-etilhexilo ($T_g = -10\text{ °C}$), metacrilato de octilo ($T_g = -20\text{ °C}$), metacrilato de n-decilo ($T_g = -30\text{ °C}$), acrilato de isodecilo ($T_g = -55\text{ °C}$), acrilato de dodecilo ($T_g = -3\text{ °C}$), metacrilato de dodecilo ($T_g = -65\text{ °C}$), acrilato de 2-etoxietilo ($T_g = -50\text{ °C}$), 2-metoxi acrilato ($T_g = -50\text{ °C}$) y acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo ($T_g = -70\text{ °C}$).

10 En algunas realizaciones, el primer copolímero puede derivar de un monómero blando etilénicamente insaturado que, cuando se homopolimeriza, forma un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea, según se mide usando DSC, de -10 °C o inferior (por ejemplo, -20 °C o inferior, -30 °C o inferior, -40 °C o inferior, -50 °C o inferior, -60 °C o inferior, -70 °C o inferior o -80 °C o inferior). En determinadas realizaciones, el monómero blando etilénicamente insaturado puede ser un monómero de (met)acrilato. En determinadas realizaciones, el primer copolímero puede derivar de un monómero blando etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos.

15 El primer copolímero puede derivar de al menos el 10 % en peso de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, al menos el 15 % en peso, al menos el 20 % en peso, al menos el 25 % en peso, al menos el 30 % en peso, al menos el 35 % en peso, al menos el 40 % en peso, al menos el 45 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso, al menos el 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso o al menos el 80 % en peso). El primer copolímero puede derivar de como mucho el 85 % en peso de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, como mucho el 80 % en peso, como mucho el 75 % en peso, como mucho el 70 % en peso, como mucho el 65 % en peso, como mucho el 60 % en peso, como mucho el 55 % en peso, como mucho el 50 % en peso, como mucho el 45 % en peso, como mucho el 40 % en peso, como mucho el 35 % en peso, como mucho el 30 % en peso, como mucho el 25 % en peso, como mucho el 20 % en peso o como mucho el 15 % en peso).

25 El primer copolímero puede derivar de una cantidad de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados que varían desde cualquiera de los porcentajes mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los porcentajes máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, el primer copolímero puede derivar desde el 15 % hasta el 85 % en peso de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde el 15 % hasta el 60 % en peso, desde el 25 % hasta el 60 % en peso, desde el 30 % hasta el 60 % en peso, o desde el 35 % hasta el 55 % en peso).

35 El primer copolímero puede derivar de uno o más monómeros que contienen fósforo. Los monómeros que contienen fósforo adecuados son conocidos en la técnica e incluyen ésteres de dihidrógeno fosfato de alcoholes en los que el alcohol contiene un grupo vinilo u olefínico polimerizable, fosfato de alilo, fosfoalquil(met)acrilatos tales como 2-fosfoetil(met)acrilato (PEM), 2-fosfopropil(met)acrilato, 3-fosfopropil(met)acrilato, y fosfobutil(met)acrilato, 3-fosfo-2-hidroxiopropil(met)acrilato, mono- o di-fosfatos de bis(hidroximetil) fumarato o itaconato; fosfatos de hidroxialquil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 3-hidroxiopropil(met)acrilato, condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(O)(OH)_2$, y condensados de óxido de propileno y butileno análogos, en los que n es un número entero que varía desde 1 hasta 50, crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo, ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido 2-acrilamido-2metilpropanofosfínico, α -fosfoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfínico, (hidroxi)fosfinilalquil(met)acrilatos, (hidroxi)fosfinilmetil metacrilato y combinaciones de los mismos.

45 El primer copolímero puede derivar desde más del 0 % en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, al menos el 0,5 % en peso, al menos el 1 % en peso, al menos el 1,5 % en peso, al menos el 2 % en peso, al menos el 2,5 % en peso, al menos el 3 % en peso, al menos el 3,5 % en peso, al menos el 4 % en peso o al menos el 4,5 % en peso). El primer copolímero puede derivar del 5 % o menos en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde el 4,5 % o menos en peso, desde el 4 % o menos en peso, desde el 3,5 % o menos en peso, desde el 3 % o menos en peso, desde el 2,5 % o menos en peso, desde el 2 % o menos en peso, desde el 1,5 % o menos en peso, desde el 1 % o menos en peso o desde el 0,5 % o menos en peso).

55 El primer copolímero puede derivar de una cantidad de uno o más monómeros que contienen fósforo que varían desde cualquiera de los porcentajes mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los porcentajes máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, el primer copolímero puede derivar desde más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde más del 0 % en peso hasta el 2,5 % en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo). En determinadas realizaciones, el primer copolímero deriva de más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso (por ejemplo, más del 0 % en peso hasta el 3 % en peso, más del 0 % en peso hasta el 2,5 % en peso, o más del 0 % en peso hasta el 1,5 % en peso) de 2-fosfoetil metacrilato (PEM).

60 El primer copolímero puede derivar de uno o más monómeros acetoacetoxi. Los monómeros acetoacetoxi

adecuados son conocidos en la técnica e incluyen (met)acrilatos de acetoacetoxialquilo, tales como (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), (met)acrilato de acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de acetoacetoxibutilo, y (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo; acetoacetato de alilo; acetoacetato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

5 El primer copolímero puede derivar de más del 0 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, al menos el 0,5 % en peso, al menos el 1 % en peso, al menos el 1,5 % en peso, al menos el 2 % en peso, al menos el 2,5 % en peso, al menos el 3 % en peso, al menos el 3,5 % en peso, al menos el 4 % en peso, al menos el 4,5 % en peso, al menos el 5 % en peso, al menos el 5,5 % en peso, al menos el 6 % en peso, al menos el 6,5 % en peso, al menos el 7 % en peso, al menos el 7,5 % en peso, al menos el 8 % en peso, al menos el 8,5 % en peso, al menos el 9 % en peso o al menos el 9,5 % en peso). El primer copolímero puede derivar del 10 % o menos en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde el 9,5 % o menos en peso, desde el 8 % o menos en peso, desde el 8,5 % o menos en peso, desde el 8 % o menos en peso, desde el 7,5 % o menos en peso, desde el 7 % o menos en peso, desde el 6,5 % o menos en peso, desde el 6 % o menos en peso, desde el 5,5 % o menos en peso, desde el 5 % o menos en peso, desde el 4,5 % o menos en peso, desde el 4 % o menos en peso, desde el 3,5 % o menos en peso, desde el 3 % o menos en peso, desde el 2,5 % o menos en peso, desde el 2 % o menos en peso, desde el 1,5 % o menos en peso, desde el 1 % o menos en peso o desde el 0,5 % o menos en peso).

20 El primer copolímero puede derivar de una cantidad de uno o más monómeros acetoacetoxi que varían desde cualquiera de los porcentajes mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los porcentajes máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, el primer copolímero puede derivar de más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde el 1 % en peso hasta el 7,5 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi, desde el 2,5 % en peso hasta el 7,5 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi, o desde el 5 % en peso hasta el 7,5 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi). En determinadas realizaciones, el primer copolímero deriva de más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso (por ejemplo, desde el 1 % en peso hasta el 7,5 % en peso, desde el 2,5 % en peso hasta el 7,5 % en peso o desde el 5 % en peso hasta el 7,5 % en peso) de (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM).

30 El primer copolímero puede derivar de uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados (por ejemplo, monómeros que contienen ácido carboxílico, monómeros de (met)acrilato, monómeros aromáticos de vinilo, etc.) según se describe a continuación además de uno o más monómeros blandos etilénicamente insaturados, uno o más monómeros que contienen fósforo, y uno o más monómeros acetoacetoxi.

En algunas realizaciones, el primer copolímero deriva de:

- 35 (i) uno o más monómeros de (met)acrilato;
 (ii) uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico;
 (iii) uno o más monómeros acetoacetoxi;
 (iv) uno o más monómeros que contienen fósforo; y
 (v) opcionalmente uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados, excluyendo monómeros (i), (ii), (iii), y (iv).

40 El primer copolímero puede derivar de al menos el 55 % en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato (por ejemplo, al menos 60 % en peso, al menos el 65 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 88 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 91 % en peso, al menos el 92 % en peso, al menos el 93 % en peso, al menos 94 % en peso, o al menos 95 % en peso), basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero. El monómero de (met)acrilato puede incluir ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono con alcanoles que tienen 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcanoles C₁-C₂₀, C₁-C₁₂, C₁-C₈, o C₁-C₄).

50 Los monómeros de acrilato y metacrilato de ejemplo incluyen, pero sin limitación, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de 2-metilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de glicidilo, crotonatos de alquilo, acetato de vinilo, maleato de di-n-butilo, di-octilmaleato, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, 2-metoxi (met)acrilato, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de caprolactona, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de hidroxopropilo, (met)acrilato de metilpoliglicol, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, di(met)acrilato de 1,6 hexanodiol, di(met)acrilato de 1,4 butanodiol y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el primer copolímero deriva de uno o más monómeros de (met)acrilato seleccionado del grupo que

consiste en metacrilato de metilo, acrilato de butilo, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el primer copolímero deriva de metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

5 El primer copolímero puede derivar de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico basado en el peso total de monómeros. Los monómeros que contienen ácido carboxílico adecuados son conocidos en la técnica, e incluyen ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, , ácido mesacónico, ácido metilenomalónico, ácido citacónico y combinaciones de los mismos.

10 El primer copolímero puede derivar de más del 0 % en peso de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, al menos el 0,5 % en peso, al menos el 1 % en peso, al menos el 1,5 % en peso, al menos el 2 % en peso, al menos el 2,5 % en peso, al menos el 3 % en peso, al menos el 3,5 % en peso, al menos el 4 % en peso o al menos el 4,5 % en peso). El primer copolímero puede derivar del 5 % o menos en peso de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde el 4,5 % o menos en peso, desde el 4 % o menos en peso, desde el 3,5 % o menos en peso, desde el 3 % o menos en peso, desde el 2,5 % o menos en peso, desde el 2 % o menos en peso, desde el 1,5 % o menos en peso, desde el 1 % o menos en peso o desde el 0,5 % o menos en peso).

20 El primer copolímero puede derivar de una cantidad de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico que varían desde cualquiera de los porcentajes mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los porcentajes máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, el primer copolímero puede derivar de más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el primer copolímero (por ejemplo, desde más del 0 % en peso hasta el 2,5 % en peso de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico). En determinadas realizaciones, el primer copolímero deriva de más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso (por ejemplo, más del 0 % en peso hasta el 3 % en peso, más del 0 % en peso hasta el 2,5 % en peso, o más del 0 % en peso hasta el 1,5 % en peso) de ácido itacónico.

30 El primer copolímero puede derivar de más del 0 % en peso hasta el 35 % en peso de uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados. Por ejemplo, el primer copolímero puede además incluir un vinilo aromático que tiene hasta 20 átomos de carbono, un éster vinílico de un ácido carboxílico que comprende hasta 20 átomos de carbono, un (met)acrilonitrilo, un haluro de vinilo, un éter vinílico de un alcohol que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, un hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles, un monómero que contiene silano, una (met)acrilamida, un derivado de (met)acrilamida, un monómero basado en azufre o una combinación de estos monómeros.

35 Compuestos aromáticos de vinilo adecuados incluyen estireno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, viniltolueno y combinaciones de los mismos. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono incluyen, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático, acetato de vinilo y combinaciones de los mismos. Los haluros de vinilo pueden incluir compuestos etilénicamente insaturados sustituidos por cloro, flúor o bromo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los ésteres vinílicos pueden incluir, por ejemplo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden 1 a 4 átomos de carbono, tales como vinil metil éter o vinil isobutil éter. Los hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos enlaces dobles olefínicos, tales como butadieno, isopreno y cloropreno. Los monómeros que contienen silano pueden incluir, por ejemplo, vinil silanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano (VTEO), vinil tris(2-metoxietoxisilano), y vinil trisopropoxisilano, y (met)acrilatoalcoxisilanos, tales como (met)acrilatoalcoxipropiltrimetoxisilano, γ -(met)acrilatoalcoxipropiltrimetoxisilano, y γ -(met)acrilatoalcoxipropiltriethoxisilano. Los derivados de (met)acrilamida incluyen, por ejemplo, monómeros funcionales de amida que contienen ceto definidos por la estructura general a continuación



50 en la que R_1 es hidrógeno o metilo; R_2 es hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un grupo fenilo; y R_3 es hidrógeno, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un grupo fenilo. Por ejemplo, el derivado de (met)acrilamida puede ser diacetona acrilamida (DAAM) o diacetona metacrilamida. Los monómeros que contienen azufre incluyen, por ejemplo, ácidos sulfónicos y sulfonatos, tales como ácido vinilsulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, estirenosulfonato de sodio, metacrilato de 2-sulfoxi-etilo, butilsulfonato de vinilo, sulfonas tales como vinilsulfona, sulfóxidos tales como vinilsulfóxido y sulfuros tales como 1-(2-hidroxietil) butadieno. Cuando están presentes, los monómeros que contienen azufre están presentes generalmente en una cantidad de más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso.

55 En determinadas realizaciones, el primer copolímero deriva de

- (i) 35-60 % en peso de acrilato butilo
- (ii) 35-55 % en peso de metacrilato de metilo
- (iii) más del 0 hasta el 5 % en peso de ácido itacónico

- (iv) más del 0 hasta el 10 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi; y
- (v) más del 0 hasta el 5 % en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo.

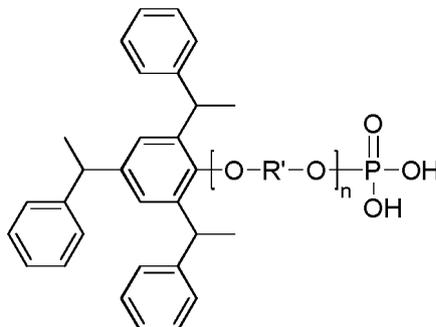
- El segundo polímero puede ser un homopolímero derivado de un monómero único etilénicamente insaturado o un copolímero derivado de monómeros etilénicamente insaturados. En algunas realizaciones, el segundo polímero incluye un polímero de base acrílica. Los polímeros de base acrílica incluyen polímeros derivados de uno o más monómeros de (met)acrilato. El polímero de base acrílica puede ser un polímero acrílico puro (es decir, un polímero derivado exclusivamente de monómeros de (met)acrilato), un polímero acrílico de estireno (es decir, un copolímero derivado de estireno y uno o más monómeros de (met)acrilato), o un polímero acrílico de vinilo (es decir, un copolímero derivado de uno o más monómeros de éster vinílico y uno o más monómeros de (met)acrilato).
- El segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados. Como se usa en el presente documento, la expresión "monómero duro etilénicamente insaturado" se refiere a un monómero etilénicamente insaturado que, cuando se homopolimeriza, forma un polímero que tiene una T_g , según se mide usando DSC, de más de 0 °C. Los monómeros duro etilénicamente insaturados son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, acrilato de metilo ($T_g = 10$ °C), metacrilato de metilo ($T_g = 120$ °C), metacrilato de etilo ($T_g = 65$ °C), metacrilato de butilo ($T_g = 20$ °C), metacrilato de *tert*-butilo ($T_g = 118$ °C), metacrilato de isobutilo ($T_g = 53$ °C), acetato de vinilo ($T_g = 30$ °C), acrilato de hidroxietilo ($T_g = 15$ °C), metacrilato de hidroxietilo ($T_g = 57$ °C), acrilato de ciclohexilo ($T_g = 19$ °C), metacrilato de ciclohexilo ($T_g = 92$ °C), metacrilato de 2-etoxietilo ($T_g = 16$ °C), metacrilato de 2-fenoxietilo ($T_g = 54$ °C), acrilato de bencilo ($T_g = 6$ °C), metacrilato de bencilo ($T_g = 54$ °C), metacrilato de hidroxipropilo ($T_g = 76$ °C), estireno ($T_g = 100$ °C), 4-acetostireno ($T_g = 116$ °C), acrilamida ($T_g = 165$ °C), acrilonitrilo ($T_g = 125$ °C), 4-bromostireno ($T_g = 118$ °C), *n-tert*-butilacrilamida ($T_g = 128$ °C), 4-*tert*-butilestireno ($T_g = 127$ °C), 2,4-dimetilestireno ($T_g = 112$ °C), 2,5-dimetilestireno ($T_g = 143$ °C), 3,5-dimetilestireno ($T_g = 104$ °C), acrilato de isobornilo ($T_g = 94$ °C), metacrilato de isobornilo ($T_g = 110$ °C), 4-metoxiestireno ($T_g = 113$ °C), metilestireno ($T_g = 20$ °C), 4-metilestireno ($T_g = 97$ °C), 3-metilestireno ($T_g = 97$ °C), 2,4,6-trimetilestireno ($T_g = 162$ °C) y combinaciones de los mismos.
- En algunas realizaciones, el segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados que, cuando se homopolimerizan, forman un polímero que tiene una T_g , según se mide usando DSC, de al menos 80 °C (por ejemplo, al menos 85 °C, al menos 90 °C, al menos 95 °C, al menos 100 °C, al menos 105 °C, al menos 110 °C, al menos 115 °C o al menos 120 °C).
- En algunas realizaciones, el segundo polímero puede derivar de más del 50 % en peso o más de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados (por ejemplo, 65 % en peso o más, 75 % en peso o más, 80 % en peso o más, 85 % en peso o más, 88 % en peso o más, 90 % en peso o más, 91 % en peso o más, 92 % en peso o más, 93 % en peso o más, 94 % en peso o más o 95 % en peso o más del monómero duro etilénicamente insaturado) basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero.
- En algunas realizaciones, el segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el segundo polímero deriva de al menos el 90 % en peso (por ejemplo, al menos el 90 % en peso, al menos el 91 % en peso, al menos el 92 % en peso, al menos el 93 % en peso, al menos el 94 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 96 % en peso, al menos el 97 % en peso, al menos el 98 % en peso, o al menos 99 % en peso) de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinaciones de los mismos, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero. En determinadas realizaciones, el segundo polímero deriva de al menos el 85 % en peso (por ejemplo, al menos el 86 % en peso, al menos el 87 % en peso, al menos el 88 % en peso, al menos el 89 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 91 % en peso, al menos el 92 % en peso, al menos el 93 % en peso, al menos el 94 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 96 % en peso, al menos el 97 % en peso, al menos el 98 % en peso, o al menos el 99 % en peso) de metacrilato de metilo, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero.
- El segundo polímero puede derivar de uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados (por ejemplo, monómeros de (met)acrilato, monómeros que contienen ácido carboxílico, monómeros acetoacetoxi, monómeros que contienen fósforo, etc.), tales como los descritos anteriormente, además de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados. En determinadas realizaciones, el segundo polímero está sustancialmente libre (es decir, deriva de menos del 0,25 % en peso) de monómeros acetoacetoxi y/o monómeros que contienen fósforo. En determinadas realizaciones, el segundo polímero está sustancialmente libre (es decir, deriva de menos del 0,25 % en peso) de monómeros que contienen ácido carboxílico.
- Se proporcionan también composiciones acuosas que comprenden uno o más de los polímeros multietapa (o partículas multicapa) descritos anteriormente. Las composiciones acuosas pueden incluir además uno o más aditivos, incluyendo pigmentos, cargas, dispersantes, coalescentes, agentes modificadores del pH, plastificantes, desespumantes, tensioactivos, espesantes, biocidas, codisolventes y combinaciones de los mismos. La elección de aditivos en la composición estará influenciada por varios factores, incluyendo la naturaleza de los polímeros multietapa (o partículas multicapa) dispersados en la composición acuosa, así como el uso previsto de la composición. En algunos casos, la composición puede ser, por ejemplo, una composición de revestimiento, tal como

una pintura, una imprimación o una formulación de pintura e imprimación todo en uno. En algunas realizaciones, la composición comprende menos de o igual a 50 gramos por litro de compuestos orgánicos volátiles.

En algunas realizaciones, la composición acuosa puede además incluir un tensioactivo de fosfato de arilo. La composición puede incluir más del 0 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, basado en el peso total de todos los componentes de la composición acuosa (por ejemplo, al menos el 0,5 % en peso, al menos el 1 % en peso, al menos el 1,5 % en peso, al menos el 2 % en peso, al menos el 2,5 % en peso, al menos el 3 % en peso, al menos el 3,5 % en peso, al menos el 4 % en peso, al menos el 4,5 % en peso, al menos el 5 % en peso, al menos el 5,5 % en peso, al menos el 6 % en peso, al menos el 6,5 % en peso, al menos el 7 % en peso, al menos el 7,5 % en peso, al menos el 8 % en peso, al menos el 8,5 % en peso, al menos el 9 % en peso o al menos el 9,5 % en peso). La composición puede incluir el 10 % o menos de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, basado en el peso total de todos los componentes de la composición acuosa (por ejemplo, desde el 9,5 % o menos en peso, desde el 8 % o menos en peso, desde el 8,5 % o menos en peso, desde el 8 % o menos en peso, desde el 7,5 % o menos en peso, desde el 7 % o menos en peso, desde el 6,5 % o menos en peso, desde el 6 % o menos en peso, desde el 5,5 % o menos en peso, desde el 5 % o menos en peso, desde el 4,5 % o menos en peso, desde el 4 % o menos en peso, desde el 3,5 % o menos en peso, desde el 3 % o menos en peso, desde el 2,5 % o menos en peso, desde el 2 % o menos en peso, desde el 1,5 % o menos en peso, desde el 1 % o menos en peso o desde el 0,5 % o menos en peso).

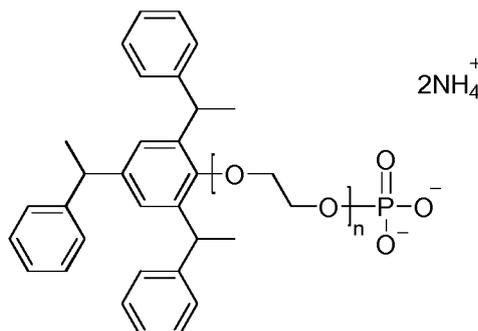
La composición puede incluir uno o más tensioactivos de fosfato de arilo en una cantidad que varía desde cualquiera de los porcentajes mínimos descritos anteriormente hasta cualquiera de los porcentajes máximos descritos anteriormente. Por ejemplo, la composición puede incluir desde más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, basado en el peso total de todos los componentes de la composición acuosa (por ejemplo, desde más del 0 % en peso hasta el 3 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, desde más del 0 % en peso hasta el 2,5 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, desde más del 0 % en peso hasta el 1,5 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo, o más del 0 % en peso hasta el 1 % en peso de uno o más tensioactivos de fosfato de arilo).

En determinadas realizaciones, el tensioactivo de fosfato de arilo puede comprender un fosfato de tristirilfenol alcoxilado. Los fosfatos de tristirilfenol alcoxilados adecuados incluyen los tensioactivos definidos por la Fórmula (I) a continuación



30 Fórmula I

o una de sus sales, en la que R' comprende un grupo alquileo C₁-C₆, y n es un número entero que varía desde 1 hasta 50 (por ejemplo, desde 1 hasta 25, o desde 10 hasta 20). En determinadas realizaciones, la composición acuosa comprende un fosfato de tristirilfenol alcoxilado definida por la Fórmula I o una de sus sales, en la que R' comprende un grupo etileno, y n es un número entero que varía desde 10 hasta 20. En determinadas realizaciones, la composición acuosa incluye el fosfato de tristirilfenol alcoxilado mostrado a continuación



en la que n es 16.

Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen óxidos de metal, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro o combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, la composición incluye pigmento de dióxido de titanio. Ejemplos de pigmentos de dióxido de titanio comercialmente son KRONOS® 2101, KRONOS® 2310, disponibles en Kronos WorldWide, Inc. (Cranbury, N.J.), TI-PURE® R-900, disponibles en DuPont (Wilmington, Del.), o TIONA® AT1 disponibles comercialmente en Millenium Inorganic Chemicals. El dióxido de titanio está también disponible en forma de dispersión concentrada. Un ejemplo de una dispersión de dióxido de titanio es KRONOS® 4311, también disponible en Kronos WorldWide, Inc.

Ejemplos de cargas adecuadas incluyen carbonato de calcio, sienita nefelínica, (25 % de nefelina, 55 % de feldespato de sodio y 20 % de feldespato de potasio), feldespato (un aluminosilicato), tierra de diatomeas, tierra de diatomeas calcinada, talco (silicato de magnesio hidratado), aluminosilicatos, sílice (dióxido de silicio), alúmina (óxido de aluminio), arcilla, (silicato de aluminio hidratado), caolín (caolinita, silicato de aluminio hidratado), mica (hidróxido de aluminio y potasio hidratado), pirofilita (hidróxido de silicato de aluminio), perlita, barita (sulfato de bario), Wollastonita (metasilicato de calcio) y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, la composición comprende una carga de carbonato de calcio.

Ejemplos de dispersantes adecuados son dispersantes de poliácidos y dispersantes de copolímeros hidrofóbicos. Los dispersantes de poliácidos son típicamente ácidos policarboxílicos, tales como ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico, que están parcialmente o completamente en forma de sus sales de amonio, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de amonio o de amonio cuaternario de alquilo inferior. Los dispersantes de copolímeros hidrofóbicos incluyen copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico con monómeros hidrofóbicos. En determinadas realizaciones, la composición incluye un agente dispersante de tipo ácido poliacrílico, tal como Pigment Disperser N, disponible comercialmente en BASF SE.

Los coalescentes adecuados, que ayudan en la formación de película durante el secado, incluyen monometil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, etilenglicol monoetil éter acetato, etilenglicol monobutil éter acetato, monobutil éter de dietilenglicol, dietilenglicol monoetil éter acetato, monometil éter de dipropilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato y combinaciones de los mismos.

Ejemplos de agentes espesantes adecuados incluyen polímeros de uretano-óxido de etileno modificados hidrofóticamente (HEUR), polímeros en emulsión soluble alcalina modificada hidrofóticamente (HASE), hidroxietilcelulosas modificadas hidrofóticamente (HMHEC), poliacrilamida modificada hidrofóticamente y combinaciones de los mismos. Los polímeros HEUR son productos de reacción lineal de diisocianatos con óxidos de polietileno con extremo encapsulado con grupos hidrocarburos hidrofóuticos. Los polímeros HASE son homopolímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico, ésteres de (met)acrilato o ácido maleico modificado con monómeros de vinilo hidrofóuticos. HMHEC incluyen hidroxietilcelulosa modificada con cadenas de alquilo hidrofóuticos. Las poliacrilamidas modificadas hidrofóticamente incluyen copolímeros de acrilamida con acrilamida modificada con cadenas de alquilo hidrofóuticos (N-alquil acrilamida). En determinadas realizaciones, la composición de revestimiento incluye un espesante de hidroxietilcelulosa modificada hidrofóticamente.

Ejemplos de agentes modificadores del pH adecuados incluyen alcoholes de amino, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), 2-(2-aminoetoxi)etanol, diisopropanolamina (DIPA), 1-amino-2-propanol (AMP), amoníaco y combinaciones de los mismos.

Los desespumantes sirven para minimizar la formación de espuma durante la mezcla y/o aplicación de la composición de revestimiento. Los desespumantes adecuados incluyen desespumantes de aceite de silicona, tales como polisiloxanos, poldimetilsiloxanos, polisiloxanos modificados con poliéter y combinaciones de los mismos. Los desespumantes basados en silicona de ejemplo incluyen BYK®-035, disponible en BYK USA Inc. (Wallingford, Conn.), la serie TEGO® de desespumantes, disponibles en Evonik Industries (Hopewell, Va.) y la serie DREWPLUS® de desespumantes, disponibles en Ashland Inc. (Covington, Ky.).

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos. Ejemplos de tensioactivos no iónicos son alquifenoxi polietoxietanoles que tienen grupos alquilo de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno; los derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga; condensados de óxido de etileno análogos de alcoholes de cadena larga y combinaciones de los mismos. Tensioactivos aniónicos de ejemplo incluyen sales de amonio, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio cuaternario alquilo inferiores de sulfosuccinatos, sulfatos de alcoholes grasos superiores, sulfonatos de arilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, la composición comprende un tensioactivo de alquilpolietilenglicol no iónico, tal como LUTENSOL® TDA 8 or LUTENSOL® AT-18, disponible comercialmente en BASF SE. En determinadas realizaciones, la composición comprende un tensioactivo de alquil éter sulfato aniónico, tal como DISPONIL® FES 77, disponible comercialmente en BASF SE. En determinadas realizaciones, la composición comprende un tensioactivo de disulfonato de óxido de difenilo aniónico, tal como CALFAX® DB-45, disponible comercialmente en Pilot Chemical. En algunas realizaciones, la composición está sustancialmente libre (es decir, la composición incluye el 0,1 % o menos en peso) de tensioactivos de sulfato. En algunas realizaciones, la composición está sustancialmente libre (es decir, la composición incluye el 0,1 % o menos en peso) de tensioactivos de sulfonato. En algunas realizaciones, la composición está sustancialmente libre (es decir, la composición incluye el

0,1 % o menos en peso) de tensioactivos de sulfato y tensioactivos de sulfonato.

Los biocidas adecuados se pueden incorporar para inhibir el crecimiento de bacterias y otros microbios en la composición de revestimiento durante el almacenamiento. Ejemplos de biocidas incluyen 2-[(hidroximetil)amino]etanol, 2-[(hidroximetil) amino]2-metil-1-propanol, o-fenilfenol, sal sódica, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT), 4,5-dicloro-2-n-octil-3-isotiazolona, así como sus sales aceptables y combinaciones de los mismos. Los biocidas adecuados también incluyen fungicidas que inhiben el crecimiento de moho o sus esporas en el revestimiento. Ejemplos de fungicidas incluyen 2-(tiocianometil)tiobenzotiazol, 3-yodo-2-propinil-butyl carbamato, 2,4,5,6-tetracloroisofталonitrilo, 2-(4-tiazolil)benzimidazol, 2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometil p-tolil sulfona, así como sus sales aceptables y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, la composición de revestimiento contiene 1,2-benzisotiazolin-3-ona o una sal de la misma. Los biocidas de este tipo incluyen PROXEL® BD20, disponible comercialmente en Arch Chemicals, Inc (Atlanta, GA).

Los codisolventes de ejemplo y plastificantes incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y combinaciones de los mismos.

Otros aditivos adecuados que pueden incorporarse opcionalmente en la composición incluyen modificadores de la reología, agentes humectantes y de dispersión, agentes niveladores, aditivos de conductividad, promotores de la adhesión, agentes antibloqueo, agentes anticraterización y agentes antidefecto, agentes anticongelantes, inhibidores de la corrosión, agentes anti-estáticos, retardantes de la llama y aditivos intumescentes, colorantes, abrillantadores ópticos y aditivos fluorescentes, absorbentes de UV y estabilizadores de la luz, agentes quelantes, aditivos de lavabilidad, agentes de reticulación, agentes de aplanado, floculantes, humectantes, insecticidas, lubricantes, odorizantes, aceites, ceras y adyuvantes de deslizamiento, repelentes de suciedad, agentes resistentes a las manchas y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a una superficie mediante cualquier técnica de revestimiento adecuada, incluyendo pulverización, laminación, cepillado o esparcimiento. Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse en un revestimiento único o en revestimientos secuenciales múltiples (*por ejemplo*, en dos revestimientos o en tres revestimientos) según se requiera para una aplicación particular. Generalmente, la composición de revestimiento puede secarse en condiciones ambientales. Sin embargo, en determinadas realizaciones, la composición de revestimiento puede secarse, por ejemplo, calentando y/o haciendo circular aire por el revestimiento.

Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a una variedad de superficies incluyendo, pero sin limitación, a metal, asfalto, hormigón, piedra, cerámica, madera, plástico, espuma de poliuretano, vidrio, recubrimientos para tableros para pared (por ejemplo, cartón yeso, panel de cemento, etc.) y combinaciones de los mismos. Las composiciones de revestimiento pueden aplicarse a superficies de interior y de exterior. En determinadas realizaciones, la superficie es una superficie arquitectónica, tal como un techo, pared, suelo o combinación de los mismos. La superficie arquitectónica puede estar situada por encima del nivel del suelo, por debajo del nivel del suelo o combinaciones de los mismos.

También se proporcionan revestimientos formados a partir de las composiciones de revestimiento descritas en el presente documento. Generalmente, los revestimientos se forman aplicando una composición de revestimiento descrita en el presente documento a una superficie y dejando que el revestimiento se seque para formar un revestimiento. El espesor del revestimiento puede variar dependiendo de la aplicación del revestimiento.

También se proporcionan procedimientos para producir los polímeros multietapa y las partículas multicapa descritas anteriormente. Los polímeros multietapa y las partículas multicapa descritas anteriormente se pueden preparar mediante técnicas de polimerización en heterofase, incluyendo, por ejemplo, la polimerización en emulsión de radicales libres, polimerización en suspensión y polimerización en miniemulsión. En algunos ejemplos, el polímero multietapa se prepara polimerizando los monómeros usando la polimerización en emulsión de radicales libres. La temperatura de polimerización en emulsión puede variar desde 10 °C hasta 130 °C (por ejemplo, desde 50 °C hasta 90 °C). El medio de polimerización puede incluir agua sola o una mezcla de agua y líquidos miscibles en agua, tales como metanol, etanol o tetrahidrofurano. En algunas realizaciones, el medio de polimerización está libre de disolventes orgánicos e incluye solo agua.

La polimerización en emulsión se puede realizar como un procedimiento discontinuo, como un procedimiento semidiscontinuo o en forma de un procedimiento continuo. En algunas realizaciones, una porción de los monómeros se puede calentar a la temperatura de polimerización y polimerizar parcialmente, y el resto del lote monomérico puede ser alimentado posteriormente a la zona de polimerización continuamente, por etapas, o con la superposición de un gradiente de concentración. En algunas realizaciones, el procedimiento de producción de una partícula multicapa comprende

(i) polimerización de un monómero etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi en una primera etapa de polimerización en emulsión para producir un primer copolímero que tiene una primera T_g teórica; y

(ii) polimerización de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados en una segunda etapa de polimerización en emulsión para producir un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica que es al menos 40 °C superior a la primera T_g teórica,

5 en el que uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados comprenden al menos el 50 % en peso de los monómeros polimerizados para formar el segundo polímero. En algunas realizaciones, la primera etapa de polimerización y/o la segunda etapa de polimerización se realizan a una primera temperatura de polimerización que varía de 10 °C a 130 °C (por ejemplo, de 50 °C a 100 °C, o de 70 °C a 90 °C). En una realización, la primera etapa de polimerización y la segunda etapa de polimerización se realizan a temperaturas de polimerización inferiores o iguales a 85 °C.

10 La polimerización en emulsión se puede realizar en una variedad de auxiliares, incluyendo iniciadores y reguladores solubles en agua. Ejemplos de iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son sales de amonio y sales de metal alcalino de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo. Los sistemas iniciadores de la reducción-oxidación (redox) son también adecuados como iniciadores para la polimerización en emulsión. Los sistemas iniciadores redox
15 están compuestos por al menos un agente reductor, normalmente inorgánico, y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores especificados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metal alcalino de ácido sulfuroso, tales como sulfito de sodio, hidrógeno sulfito de sodio, sales de metal alcalino de ácido disulfuroso, tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito con aldehídos alifáticos y cetonas, tales como bisulfito de acetona o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sales del mismo, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox se pueden usar en compañía de compuestos de metal solubles cuyo componente metálico puede existir en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas iniciadores redox típicos incluyen, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/hidroximetanosulfinato de Na, o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los
20 componentes individuales, el componente reductor, por ejemplo, pueden ser también mezclas, siendo un ejemplo una mezcla de la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico con disulfito de sodio. Los compuestos indicados se usan normalmente en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración más baja por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión, y la concentración más alta por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. La concentración puede ser del 0,1 % al 30 %, del 0,5 % al 20 % o del 1,0 % al 10 %, en peso, basado en la solución. La cantidad de los iniciadores es generalmente del 0,1 % al 10 % o del 0,5 % al 5 % en peso, basado en los monómeros para ser polimerizados. También es posible que dos o más iniciadores diferentes se usen en la polimerización en emulsión. Para la eliminación de los monómeros residuales, se puede añadir un iniciador después del final de la polimerización en emulsión.

35 En la polimerización es posible usar reguladores del peso molecular o agente de transferencia de cadena, en cantidades, por ejemplo, de 0 a 0,8 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros para ser polimerizados, para reducir el peso molecular del copolímero. Los ejemplos adecuados incluyen compuestos que tienen un grupo tiol tal como mercaptano de terc-butilo, ésteres etilacrilicos del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano y mercaptano de terc-dodecilo. Adicionalmente, es posible usar reguladores sin un grupo tiol, tal como terpinoleno. En algunas realizaciones, el polímero en emulsión se prepara en presencia de más del 0 % al 0,5 % en peso, basado en la cantidad de monómero, de al menos un regulador del peso molecular. En algunas realizaciones, el polímero en emulsión se prepara en presencia de menos del 0,3 % o menos del 0,2 % en peso (por ejemplo, del 0,10 % al 0,15 % en peso) del regulador del peso molecular.

40 Los dispersantes, tales como los tensioactivos, se pueden añadir también durante la polimerización para ayudar a mantener la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. Por ejemplo, la polimerización puede incluir menos del 3 % en peso o menos del 1 % en peso de tensioactivos. En algunas realizaciones, la polimerización está sustancialmente libre de tensioactivos y puede incluir menos del 0,05 % o menos del 0,01 % en peso de uno o más tensioactivos. En otras realizaciones, la primera etapa de la polimerización en emulsión y/o la segunda etapa de la polimerización comprende además un tensioactivo de fosfato de arilo. (por ejemplo, un tensioactivo de fosfato de tritirilfenol alcoxilado).

50 Los tensioactivos aniónicos y no iónicos se pueden usar durante la polimerización. Los tensioactivos adecuados incluyen alcoholes grasos etoxilados C_8 a C_{36} o C_{12} a C_{18} que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50 o de 4 a 30, mono-, di-, y trialkilfenoles etoxilados C_4 a C_{12} o C_4 a C_9 que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50, las sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y sales de amonio de sulfatos de alquilo C_8 a C_{12} , sales de metal alcalino y sales de amonio de ácidos alquilsulfónicos C_{12} a C_{18} , y sales de metal alcalino y sales de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos C_9 a C_{18} .

55 Por medio de una ilustración no limitante, se dan a continuación ejemplos de algunas realizaciones de la presente divulgación.

Ejemplos

Preparación de látex

Un látex de polímero multietapa que comprende una primera etapa que tiene una T_g teórica de 12 °C derivada de acrilato de butilo, metacrilato de metilo, ácido itacónico, metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y metacrilato de 2-fosfoetilo (PEM) y una segunda etapa con una T_g teórica de 100 °C derivada de metacrilato de metilo ("polímero 1") se preparó por etapas secuenciales de polimerización en emulsión como se describe a continuación. Un recipiente de vidrio de 3L se calentó a 85 °C con 435 g de agua desionizada y 46 g de látex de semillas pre-polimerizadas. Un iniciador (persulfato de sodio) se alimentó al recipiente en el transcurso de la polimerización de ambas Etapa 1 y Etapa 2 durante 3,8 horas. 1149 g de la emulsión de la primera etapa que comprendía la mezcla del monómero anterior, un tensioactivo de fosfato de arilo y un tensioactivo no iónico se alimentaron al recipiente durante 2,5 horas. Posteriormente, 212 g de la emulsión de la segunda etapa que comprendía la mezcla del monómero anterior y un tensioactivo de fosfato de arilo se alimentó al recipiente. Después de que la Etapa 2 fuera completamente alimentada, la reacción se mantuvo a la temperatura durante 30 minutos mientras que se añadieron hidróxido de amonio y un desespumante. A continuación, la temperatura de la reacción se redujo hasta 80 °C y se alimentaron en la reacción simultáneamente hidropéroxido de *terc*-butilo y metabisulfito de sodio más de una hora. La reacción se enfrió después a 40 °C, y el pH se ajustó con hidróxido de amonio. Después se añadió un biocida a la mezcla de reacción. El látex final se filtró a través de una malla de 150. el polímero 1 presentó una T_g de 17 °C, determinada por DSC usando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 3418-12e1 titulada "Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad.

El polímero 1 se formuló en una formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar (35 g/L VOC (concentración orgánica volátil), PVC (concentración de volumen de pigmento) de 33,7, un volumen de sólidos del 42 % y un peso de aglutinante del 22 %).

Bloqueo de manchas

La capacidad de bloqueo de manchas de la formulación de revestimiento que incluye el polímero 1 se evaluó graduando subjetivamente la capacidad de los revestimientos formados a partir de la formulación para ocultar manchas sobre un sustrato en comparación con un control.

Las muestras se prepararon para evaluar la capacidad de bloqueo de manchas de la formulación de revestimiento contra una variedad de manchas. Las manchas se prepararon aplicando una serie de bolígrafos y rotuladores (cada uno representando una "mancha") a base de agua y a base de disolvente encima de una película formada a partir de una pintura mate 100 % acrílica totalmente curada, de baja VOC disponible comercialmente. Las manchas se secaron durante 24 horas a temperatura ambiente. Una película de 7 mil de la formulación de revestimiento que contenía el polímero 1 se aplicó después encima de las manchas y se dejó secar durante 24 horas. Una capa de recubrimiento de 10 mil de espesor de la misma pintura mate de calidad comercial se aplicó después a cada muestra. Se prepararon muestras de punto de referencia según se ha descrito anteriormente usando una pintura satinada tipo cáscara de huevo de tipo pintura e imprimación todo en uno 100 % acrílica, de baja VOC, de punto de referencia, disponible comercialmente. Una vez secas, las muestras de varias manchas se compararon contra sus muestras de punto de referencia correspondientes. El grado de ocultación de la mancha de cada mancha en relación con su punto de referencia se describe en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Capacidad de bloqueo de manchas relativa de una formulación de revestimiento que incluye el polímero 1.

Diferencias comparativas en ocultación de manchas de una formulación de revestimiento que incluye el polímero 1 versus un punto de referencia		
"Mancha" subyacente	Polímero 1	Punto de referencia
Marcador permanente Sharpie negro	leve +	CTRL
Rotulador negro	leve +	CTRL
Rotulador lavable rojo	leve -	CTRL
Rotulador Mega azul	leve +	CTRL
Bolígrafo de punta redonda azul	=	CTRL
Bolígrafo de punta fina negro	=	CTRL
Rotulador Mega verde	leve +	CTRL

"=" indica ocultación de mancha aproximadamente igual en relación con el punto de referencia

"leve +" indica ocultación de mancha levemente mejor en relación con el punto de referencia

"leve -" indica ocultación de mancha levemente peor en relación con el punto de referencia

Resistencia a las manchas

La resistencia a las manchas de las formulaciones de revestimiento que incluyen el polímero 1 se midieron usando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4828-94(2012) titulada "Standard Test Methods for Practical Washability of Organic Coatings," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad. El ensayo midió el grado de eliminación de manchas aplicado a un revestimiento seco.

Una película de 10 mil de una formulación estándar de base blanca satinada tipo cáscara de huevo o de base blanca semibrillante que incluye el polímero 1 se aplicó a una cartulina Leneta (Leneta Black Scrub Panel). Después de 7 días de curado a 23 °C y humedad relativa al 50 %, una serie de "manchas" (ketchup, mostaza, café, vino, lápiz, rotulador lavable, crayón, bolígrafo y barra labial) se aplicaron encima de cada cartulina pintada. Después de 1 hora, el material en exceso de las manchas se lavó cuidadosamente y se secaron con material absorbente. Las cartulinas se lavaron en 50 ciclos con una esponja y 50 cc de Leneta SC-1 (de tipo de frotamiento estandarizado no abrasivo medio). Una vez secas, las muestras se compararon con una pintura con plomo de punto de referencia e imprimación para el grado de eliminación de manchas sin daños en el revestimiento subyacente. Los datos del Ejemplo se incluyen en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Resistencia a las manchas relativa de formulaciones de revestimiento que incluyen el polímero 1.

Diferencias comparativas en la resistencia a las manchas de las formulaciones de revestimiento que incluyen el polímero 1 versus un punto de referencia				
"mancha"	Base blanca satinada tipo cáscara de huevo		Base blanca semibrillante	
	Polímero #1	Punto de referencia	Polímero #1	Punto de referencia
Lápiz #2	=	CTRL	=	CTRL
Barra labial - Covergirl Hot Passion 305	leve +	CTRL	=	CTRL
Crayón - Crayola púrpura	=	CTRL	=	CTRL
Rotulador lavable - Crayola	+	CTRL	=	CTRL
Bolígrafo de punta redonda - Papermate negro	=	CTRL	=	CTRL
Vino tinto - Carlo Rossi Burgundy	+	CTRL	+	CTRL
Mostaza - French's Classic Yellow	leve +	CTRL	+	CTRL
Ketchup - Heinz	=	CTRL	=	CTRL
Café - Colombia (70 °C)	+	CTRL	+	CTRL

"=" indica resistencia a las manchas aproximadamente igual en relación con el punto de referencia
 "leve +" indica resistencia a las manchas levemente mejor en relación con el punto de referencia
 "+" indica resistencia a las manchas mucho mejor en relación con el punto de referencia

Resistencia al frotamiento

La resistencia al frotamiento de las formulaciones de revestimiento que incluyen el polímero 1 se midieron usando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 2486-06(2012) titulada "Standard Test Methods for Scrub Resistance of Wall Paints," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad. En este ensayo, se aplicó un espesor de revestimiento controlado a un sustrato, se secó durante 7 días y después se frotó con un dispositivo automático en presencia de una solución de limpieza o un medio de frotamiento abrasivo. El número total de ciclos se indicó cuando el sustrato subyacente apareció en una línea sólida a través de una distancia marcada. Los datos del ejemplo se incluyen en la Tabla 3 a continuación. Las formulaciones de revestimiento que incluían el polímero 1 presentaron niveles aceptables de resistencia al frotamiento, en comparación con la pintura 100 % acrílica e imprimaciones disponibles comercialmente actualmente en el mercado en la misma base y brillo.

Adhesión

La adhesión de las formulaciones de revestimiento que incluían el polímero 1 se midieron usando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 3359-09e2 titulada "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad. Se usó el procedimiento de ensayo B con espesores de película húmeda de 7 mil aplicados a un panel revestido, panel de acero y panel de aluminio curados con resina alquídica. Se observó una calificación de adhesión visual para cada revestimiento (0B - poca o ninguna adhesión; 1B - 20 % de adhesión; 2B - 40 % de adhesión; 3B - 60 % de adhesión; 4B - 80 % de adhesión; 5B - 100 % de adhesión). Los datos del ejemplo se incluyen en la Tabla 3 a continuación.

Resistencia al bloqueo

La adhesión de las formulaciones de revestimiento que incluían el polímero 1 se midieron usando el procedimiento

descrito en la norma ASTM D 4946-89(2012) titulada "Standard Test Method for Blocking Resistance of Architectural Paints," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad. Se aplicaron los revestimientos a un espesor de película húmeda de 7 mil a un fondo blanco mate de Leneta y se dejó secar durante un periodo designado antes del ensayo (1 día, 3 días y 7 días). Un peso de 1000 g se colocó encima de un tapón #8 encima de una muestra presencial y se mantuvo durante 30 minutos a temperatura ambiente o a 50 °C. Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se calificaron usando la escala de diez puntos descrita en la norma ASTM (10 = ninguna adherencia, perfecto; 9 = rastro de adherencia, excelente; 8 = leve adherencia, muy bueno; 7 = leve adherencia, bueno; 6 = adherencia moderada, bueno; 5 = adherencia moderada, regular; 4 = adherencia severa, ningún sellado, regular; 3 = 5-25 % de sellado, insuficiente; 2 = 25-50 % de sellado, insuficiente; 1 = 50-75 % de sellado, insuficiente; 0 = sellado completo, adherencia muy insuficiente). Los datos del ejemplo se incluyen en la Tabla 3 a continuación.

Resistencia a la lixiviación

La lixiviación se refiere al veteado resultante o marcas de agua que se obtienen cuando se permite que el agua sea recogida en un revestimiento seco. La resistencia a la lixiviación se evaluó aplicando tres gotas de agua a un revestimiento de 4 horas de duración, húmedo de 10 mil de espesor de una formulación de revestimiento que incluía el polímero 1. Las gotas de agua se dejaron asentar en el revestimiento durante 10 minutos. El panel después se giró verticalmente de manera que el agua discurriera por la superficie de revestimiento. Una vez seco, el panel se juzgó por el grado de marcaje de agua observado de acuerdo con la siguiente escala: 10 - Perfecto, Sin cambio; 8 - Leve cambio; 5 - Cambio moderado; 0 - Cambio severo. Los datos del ejemplo se incluyen en la Tabla 3 a continuación.

Resistencia al tintado

La resistencia al tintado es una medida comparativa de la utilización de TiO₂. La resistencia al tintado se midió tintando formulaciones de revestimiento que incluían el polímero 1 con cantidades idénticas de pasta de tinte. Después de la adición de la pasta de tinte, las formulaciones de revestimiento se mezclaron totalmente. Una película de 3 mil de cada formulación de revestimiento fue moldeada, la "luminosidad" de las películas secas se cuantificó con lecturas de diferencia de color. Una película más luminosa presenta la utilización de TiO₂ y por lo tanto valores más altos son más deseables. Los datos del ejemplo se incluyen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Rendimiento de tres formulaciones de revestimiento que incluyen el polímero 1 (una formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo, una formulación de base oscura satinada tipo cáscara de huevo y una formulación de base blanca semibrillante). Todos los datos son puntos de referencia contra una pintura con plomo 100 % acrílica comercial e imprimación actualmente en el mercado en la misma base y brillo.

Ensayo	Base blanca satinada tipo cáscara de huevo		Base blanca semibrillante		Base oscura satinada tipo cáscara de huevo	
	Polímero #1	Pintura comercial	Polímero #1	Pintura comercial	Polímero #1	Pintura comercial
Adhesión húmeda sobre aluminio	5B	0B	5B	0B	0B	0B
Adhesión seca sobre aluminio	5B	0B	5B	0B	0B	0B
Adhesión húmeda sobre resina alquídica	5B	5B	4B	5B	5B	5B
Adhesión seca sobre resina alquídica	5B	5B	4B	5B	5B	5B
Bolque de papel (Tiempo de secado de 1, 3 y 7 días) ¹	9, -, -	9, -, -	9,9,-	7,9,-	4,6,-	7,7,-
Bolque de papel (Tiempo de secado de 1, 3 y 7 días) ²	7,7, 9	6,6, 9	5,8, 9	5,6, 8	0,2, 5	0,1, 0
Resistencia al frotamiento	1229	1359	1213	1477	1286	1307
Resistencia al tintado	100,3	100,0	102,7	100,0	N/A	N/A
Resistencia a la lixiviación	N/A	N/A	N/A	N/A	8	7

¹ 1 kg de peso, 23 °C, 30 min

² 1 kg de peso, 50 °C, 30 min

Influencia de los tensioactivos sobre las propiedades de revestimiento

El látex del polímero multietapa preparado anteriormente (polímero 1; estabilizado con un tensioactivo de trisilfenol etoxilado funcionalizado con amonio) se formuló en una formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar. Un segundo látex de polímero multietapa ("polímero 2") se preparó usando el procedimiento descrito anteriormente para el polímero 1, con la excepción de que el tensioactivo de fosfato de arilo se sustituyó con dodecil sulfato de sodio (SDS). El polímero 2 se formuló también en una formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar.

Una serie de manchas se aplicaron encima de una pintura mate 100 % acrílica de baja VOC, totalmente curada, disponible comercialmente. Se aplicaron en exceso manchas representativas y se eliminaron después de 1 hora con un suave golpeteo con una tela húmeda. Las manchas se secaron después durante 24 horas a temperatura ambiente. Las formulaciones de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contenían el polímero 1 y el polímero 2 se aplicaron una al lado de la otra encima de las manchas y se dejaron secar durante 24 horas. Después de 24 horas, una capa de recubrimiento (la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contenía el polímero 1, la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contenía el polímero 2 o la pintura interior mate de calidad comercial) se aplicó sobre la parte media de los primeros revestimientos. Después de 24 horas de curado, se midieron las muestras para la diferencia de color total (ΔE) fijando una porción sin manchas de una región de dos revestimientos como un estándar y después midiendo la región de dos revestimientos sobre una región manchada. El mejor bloqueo de manchas se observó con valores de ΔE más bajos. Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

20

Tabla 4

ΔE Valores de revestimiento acabado sobre una mancha en comparación con una región sin manchas						
Segundo revestimiento	Polímero 1		Polímero 2		Mate Comercial	
	1	2	1	2	1	2
Primer revestimiento						
Mosto	0,33	0,32	0,27	0,31	0,23	0,29
Mostaza	0,06	0,13	0,08	0,12	0,04	0,05
Café	0,77	1,15	0,87	1,34	0,44	0,67
Rotulador lavable verde	8,47	12,43	10,03	13,79	7,44	10,30
Marcador verde	5,63	8,19	4,75	7,23	6,10	6,99
Rotulador de borrado en seco azul	0,36	0,33	0,32	0,30	0,19	0,22
Rotulador lavable rojo	14,97	17,59	17,41	22,26	11,75	14,87
Marcador permanente Sharpie negro	0,12	0,31	0,22	0,23	0,18	0,22

"1" indica la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contiene el polímero 1;
 "2" indica la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contiene el polímero 2

A partir de los mismos paneles de manchas, se midieron también los índices de blancura de las regiones de dos revestimientos manchadas contra las regiones de dos revestimientos sin manchas usadas como blanco o como estándar. Las mediciones se hicieron de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM E 313-10 titulada "Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates," que se incorpora por referencia en el presente documento en su totalidad. Se observa mejor recubrimiento blanco con valores más altos. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

25

Tabla 5

Valores de índice de blancura de revestimiento acabado sobre una mancha en comparación con una región sin manchas						
Segundo revestimiento	Polímero 1		Polímero 2		Mate Comercial	
	1	2	1	2	1	2
Primer revestimiento						
Mosto	85,97	85,17	86,25	85,67	76,96	76,60
Mostaza	85,06	84,84	85,54	85,24	76,58	76,32
Café	80,74	78,37	80,61	77,75	74,30	73,00
Rotulador lavable verde	62,36	54,18	60,98	53,16	62,35	56,96
Marcador verde	56,71	44,45	62,41	50,34	47,48	43,30
Rotulador de borrado en seco azul	86,46	86,31	87,21	86,83	77,24	76,92
Rotulador lavable rojo	84,68	82,52	84,06	79,96	81,40	76,65

(continuación)

Valores de índice de blancura de revestimiento acabado sobre una mancha en comparación con una región sin manchas							
Segundo revestimiento		Polímero 1		Polímero 2		Mate Comercial	
		1	2	1	2	1	2
Primer revestimiento							
Marcador permanente Sharpie negro	85,81	85,84	86,36	86,38	76,55	76,37	

"1" indica la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contiene el polímero 1;
 "2" indica la formulación de base blanca satinada tipo cáscara de huevo estándar que contiene el polímero 2

Las composiciones y procedimientos de las reivindicaciones anexas no se limitan en su ámbito por las composiciones y procedimientos específicos descritos en el presente documento, que se prevén como ilustraciones de algunos aspectos de las reivindicaciones y cualesquiera composiciones y procedimientos que son equivalentes funcionalmente se prevén dentro del ámbito de las reivindicaciones. Varias modificaciones de las composiciones y procedimientos además de las mostradas y descritas en el presente documento se prevén incluidas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas. Además, mientras que solo algunas composiciones y etapas de procedimientos representativas desveladas en el presente documento se describen específicamente, otras combinaciones de las composiciones y etapas de procedimientos se prevén incluidas en el ámbito de las reivindicaciones anexas, incluso si no se menciona específicamente. Por lo tanto, una combinación de etapas, elementos, componentes o constituyentes se pueden mencionar explícitamente en el presente documento o menos, sin embargo, se incluyen otras combinaciones de etapas, elementos, componentes y constituyentes, incluso si no se especifica explícitamente. La expresión "que comprende" y variaciones de la misma según se usa en el presente documento, se usa de manera sinónima con la expresión "que incluye" y variaciones de la misma son términos abiertos, sin limitación. A pesar de que las expresiones "que comprende" y "que incluye" se han usado en el presente documento para describir varias realizaciones, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en" se pueden usar en lugar de "que comprende" y "que incluye" para proporcionar realizaciones más específicas de la invención y se desvelan asimismo. Excepto en los ejemplos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de la reacción, etcétera, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones han de entenderse como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, que deben interpretarse en vista del número de dígitos significativos y enfoques de redondeo ordinarios.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende un tensioactivo de fosfato de arilo y un polímero multietapa, en la que el polímero multietapa comprende
- 5 (i) una primera etapa que comprende un primer copolímero que tiene una primera temperatura de transición vítrea teórica (T_g), el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y
(ii) una segunda etapa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo de fosfato de arilo comprende un fosfato de trisrilfenol alcoxilado.
3. Una partícula multicapa que comprende
- 15 (i) una primera capa que comprende un primer copolímero que tiene una primera temperatura de transición vítrea teórica (T_g), el primer copolímero estando derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y
(ii) una segunda capa que rodea al menos una porción de la primera capa que comprende un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica, el segundo polímero estando derivado de al menos el 50 % en peso de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero;
- en la que la segunda T_g teórica es al menos 40 °C superior a la primera T_g teórica.
- 20 4. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero multietapa o la partícula multietapa presenta una única T_g , medida usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un intervalo de -10 °C a 25 °C.
5. Una partícula multicapa que comprende
- 25 (i) una primera capa que comprende un primer copolímero derivado de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi; y
(ii) una segunda capa que rodea al menos una porción de la primera capa que comprende un segundo polímero derivado de al menos el 90 % en peso de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinaciones de los mismos, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero;
- 30 en la que la partícula presenta una única T_g , medida usando DSC, en un intervalo de -10 °C a 25 °C.
6. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la primera T_g teórica del primer copolímero es 30 °C o inferior.
7. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la segunda T_g teórica del segundo copolímero es al menos 60 °C.
- 35 8. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la segunda T_g teórica es al menos 50 °C superior a la primera T_g teórica.
9. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el primer copolímero deriva de
- 40 (i) más del 80 % en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato;
(ii) más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de uno o más monómeros que contienen ácido carboxílico;
(iii) más del 0 % en peso hasta el 10 % en peso de uno o más monómeros acetoacetoxi;
(iv) más del 0 % en peso hasta el 5 % en peso de uno o más monómeros que contienen fósforo; y
(v) opcionalmente uno o más monómeros adicionales etilénicamente insaturados, excluyendo monómeros (i), (ii), (iii), y (iv).
- 45 10. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que uno o más monómeros de (met)acrilato se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos.
- 50 11. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el o los monómeros que contienen ácido carboxílico se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y combinaciones de los mismos, el o los monómeros que contienen fósforo se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de 2-fosfoetilo (PEM), metacrilato de 2-fosfopropilo, metacrilato de 3-fosfopropilo, metacrilato de fosfobutilo, metacrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropilo y combinaciones de los mismos, y el o los monómeros acetoacetoxi se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de acetoacetoxietilo

(AAEM), (met)acrilato de acetoacetoxipropilo, (met)acrilato de acetoacetoxibutilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo; y combinaciones de los mismos.

- 5 12. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que el o los monómeros duros etilénicamente insaturados se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinaciones de los mismos.
13. La composición o partícula de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que el segundo polímero deriva de al menos el 90 % en peso de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en metacrilato de metilo, estireno y combinaciones de los mismos, basado en el peso total de los monómeros usados para formar el segundo polímero.
- 10 14. Una composición acuosa que comprende una pluralidad de partículas definidas por cualquiera de las reivindicaciones 3-13 dispersadas en un medio acuoso.
15. Un revestimiento que comprende una pluralidad de partículas definidas por cualquiera de las reivindicaciones 3-13.
16. Un procedimiento de producción de una partícula multicapa, que comprende
- 15 (i) la polimerización de un monómero blando etilénicamente insaturado, un monómero que contiene fósforo y un monómero acetoacetoxi en una primera etapa de polimerización en emulsión para producir un primer copolímero que tiene una primera T_g teórica; y
- 20 (ii) la polimerización de uno o más monómeros duros etilénicamente insaturados en una segunda etapa de polimerización en emulsión para producir un segundo polímero que tiene una segunda T_g teórica que es al menos 40 °C superior que la primera T_g teórica, en el que el o los monómeros duros etilénicamente insaturados comprenden al menos el 50 % en peso de los monómeros polimerizados para formar el segundo polímero.
17. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que la partícula presenta una T_g , medida usando DSC, en un intervalo de -10 °C a 25 °C.
18. El procedimiento de la reivindicación 16 o 17, en el que la primera etapa de polimerización en emulsión comprende además un tensioactivo de fosfato de arilo.
- 25 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el tensioactivo de fosfato de arilo comprende un tensioactivo de fosfato de tristirilfenol alcoxilado.
20. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 16-20, en el que la primera etapa de polimerización se realiza en una primera temperatura de polimerización inferior o igual a 85 °C, y la segunda etapa de polimerización se realiza a una segunda temperatura de polimerización inferior o igual a 85 °C.
- 30