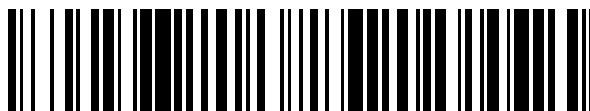


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 878 062**

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2015 E 20159617 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021 EP 3677423**

54 Título: **Partículas de látex vacías**

30 Prioridad:

22.08.2014 US 201462040569 P

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

18.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIU, LILY;
DEVONPORT, WAYNE;
STARK, DANIEL y
BOUDREAUX, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 878 062 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

Partículas de látex vacías

Campo técnico

5 La presente solicitud se refiere a partículas de látex y a procesos de polimerización en emulsión para producir dichas partículas. En particular, la presente solicitud se refiere a procesos de polimerización en emulsión acuosa para preparar partículas de látex "huecas" o "vacías" y a las partículas de látex preparadas a partir de los mismos, que son útiles como opacificantes no formadores de película.

Antecedentes de la invención

10 Las pinturas y recubrimientos desempeñan un papel importante en la conservación, protección y embellecimiento de los objetos a los que se aplican. Las pinturas arquitectónicas se utilizan para decorar y alargar la vida útil de las superficies interiores y exteriores de edificios residenciales y comerciales.

Se han desarrollado "látex huecos" (es decir, partículas de látex vacías) no formadoras de película para su uso como opacificantes en pinturas y otros recubrimientos. Como tales, normalmente se usan como reemplazo total o parcial para otros agentes opacificantes, tales como dióxido de titanio.

15 Los procesos conocidos para preparar partículas de polímero huecas que incluyen una etapa de hinchamiento separada que ocurre después de la polimerización de las capas del núcleo y la cubierta o entre la formación de las capas de cubierta requiere una sincronización específica de esas etapas que es difíciles de llevar a cabo a escala de planta comercial. En caso de que la sincronización de estas etapas no sea ideal, las estructuras geométricas finales de las partículas se ven comprometidas. La sincronización de estas etapas puede dar como resultado un grosor de la cubierta, un diámetro de hueco, un tamaño de partícula y una morfología de partícula (tal como la formación de poros penetrantes) que dan como resultado un rendimiento del producto no deseado.

Compendio de la invención

25 La presente invención proporciona un proceso para formar partículas de látex vacías, en donde el proceso incluye poner en contacto partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas que comprenden un núcleo, al menos una cubierta intermedia, con un agente de hinchamiento y polimerizar una cubierta externa después de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento en donde:

el núcleo comprende un componente hidrófilo;

30 la al menos una cubierta intermedia comprende, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados, uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos o mezclas de los mismos,

la cubierta externa comprende un polímero que tiene una Tg de al menos 60 °C,

el núcleo y la al menos una cubierta intermedia se ponen en contacto con un agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas y;

35 sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa.

Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra de forma esquemática un proceso ejemplar que puede usarse para obtener partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas.

40 La figura 2 es una micrografía electrónica de transmisión de barrido (STEM) típica de partículas producidas de acuerdo con el proceso descrito en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

45 El proceso de la presente invención evita los problemas de sincronización asociados con las etapas separadas de hinchamiento y polimerización de la cubierta al añadir agente de hinchamiento con menos de un 0,5 % de monómero presente en la emulsión y posteriormente agregando el monómero de la cubierta externa de tal manera que sustancialmente todo el hinchamiento ocurre durante la polimerización de la cubierta externa. Por tanto, los presentes inventores fueron capaces de manera inesperada de llevar a cabo el hinchamiento durante la polimerización de la cubierta externa, evitando de este modo los problemas de sincronización analizados anteriormente, a la vez que se obtienen partículas de látex con características de rendimiento deseables. Además, los presentes inventores fueron capaces de usar agentes de hinchamiento más respetuosos con el medio ambiente que aquellos con emisiones volátiles, tales como amoníaco.

50 Las partículas de látex vacías preparadas mediante el proceso de la presente invención pueden caracterizarse como "no formadoras de película". Por "no formadoras de película" se entiende que las partículas de látex vacías no formarán una película a temperatura ambiente o inferior o en otras palabras, solo formarán una película a temperaturas superiores a la temperatura ambiente. A efectos de esta memoria descriptiva, se considera que la temperatura

ambiente se encuentra en el intervalo de 15 °C a 45 °C. Por tanto, por ejemplo, cuando se incorporan en una composición de recubrimiento acuosa, se aplican a una temperatura de sustrato y se secan o curan a temperatura ambiente o inferior, las partículas de látex vacías no forman una película. Las partículas de látex vacías se mantienen generalmente como partículas independientes en el recubrimiento seco o curado. Las partículas de látex vacías son capaces de funcionar como opacificantes; es decir, cuando se añaden en una cantidad suficiente a una composición de recubrimiento que de otro modo sería transparente cuando se seca, hacen que la composición de revestimiento sea opaca. Por el término "opaco/a", se entiende que el índice de refracción de una composición de revestimiento tiene un índice de refracción más alto cuando las partículas de látex vacías de la presente invención están presentes en una composición de revestimiento en comparación con la misma composición de revestimiento que no incluye las partículas de látex vacías de la presente invención en donde el índice de refracción se mide después de que los recubrimientos estén secos al tacto. El término "polímero de cubierta externa" se refiere a la capa externa de la partícula de la presente invención después del hinchamiento.

Las partículas de látex vacías preparadas mediante el proceso de la invención comprenden generalmente un interior hueco y una cubierta exterior que encierra el interior hueco, aunque, como se explicará posteriormente con más detalle, pueden estar presentes una o más capas adicionales entre la cubierta exterior y el vacío interior de cada partícula. Hablando en términos generales, las partículas de látex vacías pueden tener un diámetro de al menos 200 nm, al menos 250 nm, al menos 300 nm, al menos 350 nm o al menos 400 nm y un diámetro de no más de 1200 nm, no más de 1000 nm, no más de 700 nm, no más de 650 nm, no más de 600 nm, no más de 550 nm o no más de 500 nm. El interior hueco generalmente tiene un diámetro de al menos 100 nm, al menos 150 nm o al menos 200 nm, pero normalmente es de no más de 1000 nm, no más de 800 nm, no más de 600 nm, no más de 500 nm o no más de 400 nm de diámetro. El espesor de las capas que rodean el interior hueco, incluyendo la capa exterior y también cualquier capa adicional que pueda estar presente, generalmente es de 30 a 120 nm. En algunas realizaciones, las partículas pueden tener un diámetro mayor de 1200 nm con un interior hueco de un diámetro mayor de 1000 nm. Normalmente, las partículas de látex vacías tendrán una forma aproximadamente esférica, aunque también son posibles formas oblongas, ovals, de gota u otras. Las partículas con poros penetrantes no son deseables y no se producen en cualquier cantidad significativa (p. ej., menos de un 0,5 % de las partículas de media) cuando se pone en práctica el proceso descrito en la presente memoria. Las dimensiones y la morfología de las partículas se determinan examinando imágenes de STEM. El porcentaje de partículas con poros penetrantes, es decir, aquellas con poros grandes visibles en imágenes de STEM que conectan el núcleo hueco con la superficie exterior de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, se determina contando partículas con poros penetrantes (si los hay) visualizadas en imágenes STEM como un porcentaje del recuento total de partículas en una muestra representativa.

El proceso de la presente invención incluye un proceso de polimerización en emulsión de múltiples etapas. El proceso incluye la formación de un núcleo que comprende un polímero de al menos un monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado, al menos una cubierta intermedia y una cubierta externa que comprende un polímero de cubierta externa. Las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas pueden ponerse en contacto con un agente de hinchamiento, tal como una base, que es capaz de hinchar el núcleo, particularmente en presencia de agua. A diferencia de los procesos previamente conocidos, el proceso de la presente invención combina hinchamiento con polimerización de la cubierta exterior. Esto se logra añadiendo agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5 % de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas y a condición de que sustancialmente todo el hinchamiento se produzca durante la polimerización de la cubierta externa. En el sentido en que se usa la expresión "sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa", se entiende que la mayor parte del hinchamiento ocurre durante la polimerización de la cubierta externa y que se produce poco o ningún hinchamiento durante la adición del agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5 % de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas. En algunas realizaciones, se produce menos de un 10 % o menos de un 5 % del hinchamiento durante la adición del agente de hinchamiento, produciéndose el resto durante la polimerización de la cubierta externa. El porcentaje de hinchamiento que se produce durante la formación de la cubierta externa en comparación con la adición del agente de hinchamiento se determina comparando el tamaño promedio de los núcleos huecos observados en las imágenes de STEM de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas obtenidas después de la adición del agente de hinchamiento en comparación con el tamaño de los núcleos huecos de partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas obtenidas después de la adición de la capa externa. En algunas realizaciones, el agente de hinchamiento puede añadirse antes de la formación de una capa intermedia y el hinchamiento puede realizarse durante la formación de la capa intermedia y puede añadirse una capa externa después del hinchamiento.

Puede lograrse un nivel de monómero de menos de un 0,5 % de monómero durante la adición del agente de hinchamiento mediante la adición de una cantidad suficiente de iniciador de la polimerización antes de la puesta en contacto con el agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente durante la puesta en contacto con el agente de hinchamiento a menos de un 0,5 % de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas. También se pueden usar otros métodos para inducir la polimerización. Se prefiere añadir un iniciador o un segundo componente de un par redox después de la formación de al menos una capa intermedia y antes de la adición del agente de hinchamiento. Se evita sustancialmente el hinchamiento durante la adición del agente de hinchamiento y hasta que se agrega el monómero de la cubierta externa seleccionando una combinación de capa intermedia y agente de hinchamiento que minimiza la penetración del agente de hinchamiento en el núcleo de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas. Por ejemplo, pueden reticularse una o más

capas intermedias mediante la adición de un agente de reticulación y puede usarse un agente de hinchamiento que incluye sodio. Es preferible evitar inhibidores de la polimerización.

El núcleo hinchado hace que las capas intermedias y externas se expandan, de modo que cuando posteriormente las partículas de polímero se secan y/o se vuelven a acidificar, las cubiertas permanecen agrandadas en volumen y se crea un vacío dentro de la partícula como resultado de la contracción del núcleo hinchado. Las partículas de látex vacías pueden contener cada una un solo hueco. Sin embargo, en otras realizaciones de la invención, las partículas de látex huecas individuales pueden contener una pluralidad de huecos (p. ej., una partícula de látex hueca puede contener dos o más huecos dentro de la partícula). Los huecos pueden estar conectados entre sí a través de poros u otros pasadizos. Los huecos pueden tener una forma sustancialmente esférica, pero puede adoptar otras formas, tal como canales vacíos, redes interpenetrantes de huecos y estructuras poliméricas o con forma de esponja.

El proceso de la presente invención puede realizarse usando un proceso discontinuo donde el producto de una etapa se usa en la etapa siguiente. Por ejemplo, el producto de la etapa central puede usarse para preparar el producto de la siguiente etapa, ya sea una cubierta externa o una etapa intermedia de polímero encapsulante. De manera similar, la etapa de cubierta se prepara a partir del producto de la etapa central o, cuando hay una o más etapas de polímero encapsulante, una etapa intermedia de polímero encapsulante.

El componente central de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas generalmente está ubicado en o cerca del centro de dichas partículas. Sin embargo, en una realización, el núcleo puede recubrir y rodear una semilla que está formada por un polímero diferente del polímero utilizado para preparar el núcleo. En esta realización, por ejemplo, la semilla puede comprender un polímero de carácter no hidrófilo; es decir, el polímero semilla puede ser un homopolímero o copolímero de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos tales como metacrilato de metilo. En una realización, el polímero de semilla es un homopolímero de metacrilato de metilo que es resistente al hinchamiento por el agente de hinchamiento utilizado para hinchar el núcleo. La semilla típicamente tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 30 a aproximadamente 200 nm o de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 nm. Para formar el núcleo, la semilla puede recubrirse con otro polímero que esté compuesto por al menos un monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado, opcionalmente en combinación con al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no hidrófilo tal como un (met)acrilato de alquilo y/o un monómero vinilaromático. Sin embargo, debe utilizarse suficiente monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado, de tal forma que el polímero resultante es capaz de hincharse con un agente de hinchamiento tal como una base acuosa. En una realización, por ejemplo, el polímero usado para recubrir la semilla y proporcionar el componente de núcleo es un copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico, el contenido de ácido metacrílico del copolímero es de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 60 por ciento en peso.

El núcleo comprende un componente hidrófilo que proporciona un grado suficiente de hinchamiento para la formación de vacíos o huecos. En algunas realizaciones, el componente hidrófilo se proporciona en forma de un monómero hidrófilo utilizado para preparar el polímero del núcleo (es decir, un polímero utilizado para obtener el núcleo incluye unidades polimerizadas de un monómero hidrófilo, en una cantidad eficaz para hacer que el núcleo del polímero sea hidrófilo). En otras realizaciones, el componente hidrófilo es un aditivo para el núcleo (por ejemplo, el componente hidrófilo puede mezclarse con un polímero no hidrófilo). En realizaciones adicionales, el componente hidrófilo está presente tanto en forma de un aditivo incluido en el núcleo como en forma de un polímero hidrófilo que forma parte del núcleo. En algunas realizaciones, el componente hidrófilo es un monómero o aditivo que contiene ácido, tal como un monómero o aditivo que porta grupos funcionales de ácido carboxílico.

En algunas realizaciones, uno o más de los polímeros usados para preparar el núcleo puede convertirse en un componente hinchable después de que el polímero ya se haya preparado. Por ejemplo, puede hidrolizarse un polímero que contiene unidades de acetato de vinilo para formar un polímero del núcleo que contiene suficientes grupos hidroxilo, de tal forma que el polímero es hinchable.

El componente hidrófilo del núcleo puede proporcionarse mediante polimerización o copolimerización de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados que portan un grupo funcional hidrófilo, tal como un grupo de ácido carboxílico o algún otro tipo de grupo funcional ionizable. En algunas realizaciones, dicho monómero monoetilénicamente insaturado se copolimeriza con al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no iónico.

Los ejemplos de monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados útiles para preparar el polímero del núcleo incluyen monómeros monoetilénicamente insaturados que contienen funcionalidad ácida, tales como monómeros que contienen al menos un grupo ácido carboxílico que incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido (met)acriloxipropiónico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido o anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, maleato de monometilo, fumarato de monometilo, itaconato de monometilo y similares. En determinadas realizaciones, el monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado es ácido acrílico o ácido metacrílico.

Los ejemplos de componentes no poliméricos hidrófilos que pueden estar presentes en el núcleo incluyen compuestos que contienen uno o más grupos de ácido carboxílico, tales como ácidos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos y ácidos dicarboxílicos, tales como ácido benzoico, ácido m-toluico, ácido p-clorobenzoico, ácido o-acetoxibenzoico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido octanoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido láurico y ftalato de monobutilo y similares.

- 5 El monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado puede estar presente en el polímero del núcleo en cantidades, como unidades polimerizadas, de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 80, de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 80, de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 80, de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 70, de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 60, de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 60 o de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 50, por ciento en peso, basándose en el peso del polímero del núcleo.
- 10 El polímero del núcleo puede contener adicionalmente unidades recurrentes procedentes de monómeros no iónicos. Los ejemplos de monómeros no iónicos que pueden estar presentes en forma polimerizada en el polímero del núcleo hinchable incluyen monómeros vinilaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, t-butil estireno o viniltolueno, olefinas tales como etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ésteres de alquilo (C₁-C₂₀) o alqueno (C₃-C₂₀) del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de estearilo y similares.
- 15 El polímero del núcleo puede contener además monómero polietilénicamente insaturado en cantidades, como unidades polimerizadas, del 0,1 al 20 por ciento. Los ejemplos de monómeros polietilénicamente insaturados adecuados incluyen comonómeros que contienen al menos dos grupos vinilideno polimerizables, tales como ésteres de ácido monocarboxílico α,β -etilénicamente insaturado de alcoholes polihídricos que contienen 2-6 grupos éster. Dichos comonómeros incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetilacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,3-glicerol; dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetilol etano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexano; pentametacrilato de sorbitol; metilen bisacrilamida, metilen bis-metacrilamida, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, crotonato de vinilo, acrilato de vinilo, vinil acetileno, trivinilbenceno, cianurato de trialilo, divinil acetileno, divinil etano, sulfuro de divinilo, divinil éter, divinilsulfona, dialil cianamida, divinil éter de etilenglicol, ftalato de dialilo, divinil dimetil silano, trivinil éter de glicerol, adipato de divinilo; (met)acrilatos de dicitropentenilo; dicitropenteniloxi (met)acrilatos; ésteres insaturados de monodicitropentenil éteres de glicol; ésteres alílicos de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -insaturados que tienen una insaturación etilénica terminal, incluyendo metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo y similares.
- 20
- 25
- 30 Las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas pueden contener una o más capas de polímero encapsulante intermedias. Los polímeros de encapsulación intermedios encapsulan parcial o totalmente el núcleo. Cada capa de polímero encapsulante puede estar parcial o totalmente encapsulada por otra capa de polímero encapsulante. Cada capa de polímero encapsulante puede prepararse realizando una polimerización en emulsión en presencia del núcleo o un núcleo encapsulado por uno o más polímeros encapsulantes. La capa de polímero encapsulante intermedia puede funcionar como una capa de compatibilización, a veces denominado envoltura o capa de envoltura, entre otras capas de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas; por ejemplo, una capa de polímero encapsulante intermedia puede ayudar a adherir la cubierta externa al núcleo. Una capa de polímero encapsulante intermedia también puede servir para modificar ciertas características de las partículas de látex vacías finales.
- 35
- 40 Al menos un polímero encapsulante intermedio puede contener, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados y uno o más monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados. Los monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos y los monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos útiles para fabricar el núcleo también son útiles para fabricar dicho polímero encapsulante intermedio. En general, sin embargo, el polímero encapsulante intermedio contiene una proporción menor de monómero hidrófilo que el polímero del núcleo, de tal forma que el polímero encapsulante intermedio se hincha menos cuando se pone en contacto con el agente de hinchamiento. Otros polímeros encapsulantes intermedios pueden contener, como unidades polimerizadas, monómero monoetilénicamente insaturado no iónico y poca cantidad o nada (p. ej., menos de un 5 % en peso) de monómero hidrófilo monoetilénicamente insaturado. Los polímeros de encapsulación intermedios pueden incluir además agentes de reticulación tales como diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetilacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,3-glicerol; dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetilol etano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexano; pentametacrilato de sorbitol; metilen bis-acrilamida, metilen bis-metacrilamida, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, crotonato de vinilo, acrilato de vinilo, vinil acetileno, trivinilbenceno, cianurato de trialilo, divinil acetileno, divinil etano, sulfuro de divinilo, divinil éter, divinilsulfona, dialil cianamida, divinil éter de etilenglicol, ftalato de dialilo, divinil dimetil silano, trivinil éter de glicerol, adipato de divinilo; (met)acrilatos de dicitropentenilo; dicitropenteniloxi (met)acrilatos; ésteres insaturados de monodicitropentenil éteres de glicol; ésteres alílicos de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -insaturados que tienen una insaturación etilénica terminal, incluyendo metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo y similares.
- 45
- 50
- 55
- 60 La cubierta exterior es polimérica y puede, por ejemplo, estar compuesta por un polímero termoplástico. El polímero de la cubierta externa tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a la temperatura ambiente, típicamente al menos 60 °C, al menos 70 °C, al menos 80 °C o al menos aproximadamente 90 °C. La T_g del polímero de la cubierta

externa puede ser, por ejemplo, de 60 °C a 140 °C. Aunque el polímero de la cubierta externa puede ser un homopolímero, más típicamente será un copolímero compuesto por unidades polimerizadas recurrentes de dos o más monómeros diferentes, especialmente monómeros etilénicamente insaturados, tales como los que pueden polimerizarse por polimerización por radicales libres. El polímero de la cubierta externa se caracteriza también por que

5 porta uno o más tipos distintos de grupos funcionales, en particular grupos funcionales reactivos, polares, quelantes y/o que contienen heteroátomos. Estos grupos funcionales pueden variarse y elegirse según se desee para modificar ciertas características de las partículas de látex vacías, tales como la adherencia en húmedo, resistencia al fregado (lavabilidad), resistencia a las manchas, resistencia al disolvente y propiedades de resistencia al bloqueo de una

10 composición de revestimiento que incluye las partículas de látex vacías. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden seleccionarse entre grupos funcionales 1,3-diceto, amino, ureido y urea y combinaciones de los mismos. Los grupos funcionales 1,3-diceto adecuados incluyen grupos funcionales acetoacetato, que puede corresponder a la estructura general $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$. Los grupos funcionales amino adecuados incluyen grupos de amina primaria, secundaria y terciaria. El grupo funcional amino puede estar presente en forma de un anillo heterocíclico. El grupo funcional amino puede, por ejemplo, ser un anillo de oxazolina. Otros tipos de grupos funcionales útiles en la presente

15 invención incluyen, por ejemplo, hidroxilo (-OH), silano (p. ej., trialcóxisililo, $-\text{Si}(\text{OH})_3$), fosfato (p. ej., PO_3H y sales de los mismos), fluorocarbono (p. ej., perfluoroalquilo, tal como trifluorometilo), poliéter (p. ej., polioxitileno, polioxiisopropileno) y epoxi (p. ej., glicidilo). En una realización, el grupo funcional contiene una base de Lewis, tal como el átomo de nitrógeno de una amina. En otra realización, el grupo funcional contiene un grupo funcional hidroxilo. El grupo funcional puede ser reactivo; por ejemplo, el grupo funcional puede ser capaz de reaccionar como un electrófilo o un nucleófilo. El grupo funcional o una combinación de grupos funcionales en proximidad entre sí, puede ser capaz de complejación o quelación.

Los grupos funcionales pueden introducirse en el polímero de la cubierta externa por diferentes medios. En una realización, los grupos funcionales se introducen en el polímero de la cubierta externa durante la formación del polímero, por ejemplo por polimerización de uno o más monómeros polimerizables que portan los grupos funcionales

25 deseados (en adelante "monómero funcionalizado"). Dicha polimerización puede llevarse a cabo como una copolimerización en donde uno o más monómeros funcionalizados se copolimerizan con uno o más monómeros no funcionalizados. Los monómeros que tienen grupos funcionales descritos en la presente memoria pueden añadirse en cualquier etapa de la preparación de la emulsión multietapa, siempre que los polímeros que portan dichos grupos funcionales residan al menos parcial o completamente en el polímero de la cubierta externa de las partículas después del hinchamiento.

30

Por ejemplo, el polímero de la cubierta externa puede ser un copolímero de un monómero vinilaromático (p. ej., estireno) y un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres que contiene un grupo funcional tal como un grupo funcional 1,3-diceto, amino, ureido, urea, hidroxilo, silano, fluorocarbono, aldehído, cetona, fosfato o poliéter. El copolímero puede contener uno o más tipos adicionales de comonómeros adicionales, tales como

35 (met)acrilatos de alquilo (p. ej., metacrilato de metilo). Las proporciones de diferentes monómeros pueden variar según se desee para conferir ciertas características al polímero de la cubierta externa resultante. Normalmente, el copolímero contiene de un 0,1 a un 10 % en peso de monómero o monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres que contienen el grupo o los grupos funcionales. Dicho copolímero puede comprender además un 80-99,9 % en peso de un monómero vinilaromático tal como estireno y un 0-10 % en peso (p. ej., un 0,1-10 % en peso)

40 de un (met)acrilato de alquilo, tal como metacrilato de metilo.

El monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres puede contener un grupo (met)acrilato (es decir, acrilato o metacrilato) o un grupo (met)acrilamida (es decir, acrilamida o metacrilamida). Dichos grupos (met)acrilato y (met)acrilamida son capaces de participar en la copolimerización de radicales libres con el monómero vinilaromático. También pueden usarse grupos alílicos para proporcionar un sitio de insaturación polimerizable.

45 Por ejemplo, pueden utilizarse como comonómeros monómeros (met)acrílicos de imidazolidinona, tales como (met)acrilatos de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo y (met)acrilamidas de N-(2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo). Otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres adecuados que contienen grupos funcionales útiles en la práctica de la presente invención incluyen, sin limitación, acetoacetoxi (met)acrilatos (p. ej., metacrilato de acetoacetoxietilo, AAEM), acetoacetato de alilo, metacrilamidas derivadas, tales como diacetona (met)acrilamidas metiloxaladas, (met)acrilatos de aminoalquilo (incluyendo dialquil y monoalquil aminoetil (met)acrilatos) y monómeros de aziridinilo polimerizables etilénicamente insaturados (tales como los descritos, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos n.º 3.719.646, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad a todos los efectos). Otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres adecuados que contienen grupos funcionales útiles incluyen metacrilato de hidroetiletilenurea (HEEUMA) y metacrilato

50 de aminoetiletilenurea (AEEUMA). El monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres puede contener una pluralidad de grupos funcionales en cada molécula de monómero; por ejemplo, el monómero puede portar dos o más grupos de urea y/o ureido por molécula, tales como los compuestos descritos en la Patente de los Estados Unidos n.º 6.166.220 (que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad a todos los efectos). Los ejemplos ilustrativos de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres

55 particulares adecuados para su uso en la presente invención como monómeros funcionalizados incluyen, pero sin limitación, acrilato y metacrilato de aminoetilo, acrilato y metacrilato de dimetilaminopropilo, 1-acrilato y metacrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetoxipropilo, acrilato y metacrilato de 2-N-morfolinoetilo, acrilato y metacrilato de 2-N-piperidinoetilo, acrilamida y metacrilamida de N-(3-dimetilaminopropilo), acrilamida y metacrilamida de N-(3-

60

dimetilamino-2,2-dimetilpropilo), acrilamida y metacrilamida N-dimetilaminometilo, acrilamida y metacrilamida de N-(4-morfolino-metilo), vinilimidazol, vinilpirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil)etilen urea, N-(2-metacriloxiacetamidoetil)-N, alilalquil etilen urea, N-metacrilamidometil urea, N-metacriloilurea, 2-(1-imidazolil)etil metacrilato, 2-(1-imidazolidin-2-on)etilmetacrilato, N-(metacrilamido)etil urea, (met)acrilatos de glicidilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilatos de 2-hidroxietilo, gamma-(met)acriloxipropiltrialcoxisilanos, (met)acrilamidas de N,N-dimetilo, (met)acrilamidas de diacetona, fosfatos de (met)acrilato de etilenglicol, (met)acrilatos de polietilenglicol, (met)acrilatos de éter metílico de polietilenglicol, (met)acrilatos de dietilenglicol y combinaciones de los mismos.

En otra realización de la invención, se prepara en primer lugar un polímero precursor y después se hace reaccionar a fin de introducir los grupos funcionales deseados y de este modo proporcionar el polímero de la cubierta externa. Por ejemplo, pueden introducirse grupos funcionales de amina en el polímero de la cubierta externa haciendo reaccionar un polímero precursor que porta grupos de ácido carboxílico con una aziridina. En este ejemplo, el polímero precursor puede ser un polímero preparado polimerizando un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, tal como ácido (met)acrílico, opcionalmente junto con otros monómeros, tales como (met)acrilatos de alquilo y/o monómeros vinilaromáticos (p. ej., estireno).

Los iniciadores de radicales libres adecuados para la polimerización de los monómeros utilizados para preparar las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas pueden ser cualquier iniciador soluble en agua adecuado para la polimerización en emulsión acuosa. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados para la preparación de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas de la presente solicitud incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de *tert*-butilo, persulfatos de metales alcalinos tales como persulfato de sodio, potasio y litio, persulfato de amonio y mezclas de dichos iniciadores con un agente reductor. La cantidad de iniciador puede ser, por ejemplo, de un 0,01 a un 3 por ciento en peso, basándose en la cantidad total de monómero.

En algunas realizaciones, Se utiliza un sistema iniciador de polimerización redox. En un sistema redox de iniciación de radicales libres, puede usarse un agente reductor junto con un oxidante. Los agentes reductores adecuados para la polimerización en emulsión acuosa incluyen sulfitos (p. ej., metabisulfito, hidrosulfito e hiposulfito de metal alcalino). En algunas realizaciones, los azúcares (tales como ácido ascórbico y ácido isoascórbico o una sal de (iso)ascorbato de metal alcalino) también pueden ser un agente reductor adecuado para la polimerización en emulsión acuosa.

En un sistema redox, la cantidad de agente reductor puede ser, por ejemplo, de un 0,01 a un 3 por ciento en peso basándose en la cantidad total de monómero.

Los agentes oxidantes incluyen, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y persulfatos, perboratos, peracetatos, peróxidos y percarbonatos de amonio o metales alcalinos y un agente oxidante insoluble en agua, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo, peróxido de *t*-butilo, hidroperóxido de *t*-butilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, hidroperóxido de *t*-amilo, peroxinodcanoato de *t*-butilo y peroxipivalato de *t*-butilo. La cantidad de agente oxidante puede ser, por ejemplo, de un 0,01 a un 3 por ciento en peso, basándose en la cantidad total de monómero.

La temperatura de polimerización por radicales libres típicamente está en el intervalo de aproximadamente 10 °C a 100 °C. En el caso de los sistemas de persulfato, la temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C. En el sistema redox, la temperatura puede estar en el intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C, en el intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 60 °C o en el intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 45 °C. El tipo y la cantidad de iniciador pueden ser iguales o diferentes en las diversas etapas de la polimerización en múltiples etapas.

Pueden usarse uno o más emulsionantes o tensioactivos iónicos (p. ej., catiónicos, aniónicos) o no iónicos, ya sea solo o juntos, durante la polimerización para emulsionar los monómeros y/o mantener las partículas de polímero resultantes en forma dispersa o emulsionada. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados incluyen *tert*-octilfenoxietilpoli(39)-etoxietanol, dodeciloxipol(10)etoxietanol, nonilfenoxietil-poli(40)etoxietanol, monooleato de polietilenglicol 2000, aceite de ricino etoxilado, ésteres de alquilo y alcoxilatos fluorados, monolaurato de polioxietileno(20)sorbitano, monococoato de sacarosa, di(2-butyl)fenoxipol(20)etoxietanol, copolímero de injerto de acrilato de hidroxietilcelulosa-polibutilo, copolímero de injerto de dimetil silicona-óxido de polialquileno, copolímero de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(acrilato de butilo), copolímeros en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol etoxilado con 30 moles de óxido de etileno, N-polioxietileno(20)lauramida, N-lauril-N-polioxietileno(3)amina y dodecil tioéter de poli(10)etilenglicol. Los ejemplos de emulsionantes iónicos adecuados incluyen laurilsulfato de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio, estearato de potasio, dioctil sulfosuccinato de sodio, disulfonato de dodecildifenilóxido de sodio, sal de nonilfenoxietilpoli(1)etoxietil sulfato de amonio, estireno sulfonato de sodio, dodecil alil sulfosuccinato de sodio, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, mezclas de ácidos grasos (p. ej., ácido graso de aceite de linaza), sales de sodio o amonio de ésteres de fosfato de nonilfenol etoxilado, octoxinol-3-sulfonato de sodio, cocoil sarcocinato de sodio, 1-alcoxi-2-hidroxipropil sulfonato de sodio, sulfonato de α -olefina (C₁₄-C₁₆) de sodio, sulfatos de hidroxialcanoles, N-(1,2-dicarboximetil)-N-octadecilsulfosuccinamato tetrasódico, N-octadecilsulfosuccinamato disódico, alquilamido polietoxi sulfosuccinato disódico, medio éster de nonilfenol etoxilado disódico del ácido sulfosuccínico y la sal de sodio de sulfato de *tert*-octilfenoxietoxipoli(39)etoxietilo. El dodecilbencenosulfonato de sodio es un tensioactivo preferido.

Los uno o más emulsionantes o tensioactivos se usan generalmente a un nivel de un cero a un 3 por ciento basándose en el peso de los monómeros. Los uno o más emulsionantes o tensioactivos se pueden añadir antes de la adición de cualquier carga de monómero, durante la adición de una carga de monómero o una combinación de los mismos. Preferiblemente, la emulsión y/o al menos una cubierta intermedia y/o al menos una cubierta externa incluyen (o comprenden) dodecibencenosulfonato de sodio y opcionalmente otro(s) tensioactivo(s).

Los agentes de hinchamiento adecuados son generalmente bases, incluyendo bases volátiles tales como amoniaco, hidróxido de amonio y aminas alifáticas inferiores volátiles, tales como morfolina, trimetilamina y trietilamina, carbonatos, hidrogenocarbonatos y similares. También pueden usarse bases no volátiles, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, complejo de cinc y amonio, complejo de cobre y amonio, complejo de plata y amonio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario y similares. Pueden añadirse disolventes, tales como, por ejemplo, etanol, hexanol, octanol y disolvente Texanol® y aquellos descritos en la Patente de los Estados Unidos n.º 4.594.363 para ayudar en la penetración de la base no volátil o permanente. En algunas realizaciones, el agente de hinchamiento es amoniaco o hidróxido de amonio. Se prefiere un hidróxido de metal alcalino como el hidróxido de sodio debido a la ausencia de emisiones volátiles. El agente de hinchamiento puede estar en forma de un líquido acuoso o un medio gaseoso que contiene una base volátil. Las composiciones de la cubierta externa y cualquier capa de encapsulación intermedia se pueden seleccionar para que sean permeables al agente de hinchamiento a temperatura ambiente o a una temperatura moderadamente elevada. En una realización, el agente de hinchamiento se pone en contacto con las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas a una temperatura algo menor que la temperatura de transición vítrea del polímero de la cubierta externa. Por ejemplo, la temperatura de contacto puede ser de 5 a 20, de 10 a 30 o de 5-40 °C menos que la Tg de la capa exterior de polímero.

El componente hidrófilo del núcleo se hincha cuando las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas se someten a un agente de hinchamiento básico que impregna las capas intermedias de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas en presencia del monómero de polimerización de la cubierta externa. En una realización de la invención, El componente hidrófilo del núcleo es ácido (que tiene un pH inferior a 6). El tratamiento con un agente de hinchamiento básico en presencia del monómero polimerizador de la cubierta externa neutraliza la acidez y eleva el pH del componente hidrófilo a más de 6 o al menos aproximadamente 7 o al menos aproximadamente 8 o al menos aproximadamente 9 o al menos aproximadamente 10 o al menos aproximadamente 13, causando así hinchamiento por hidratación del componente hidrófilo del núcleo. El hinchamiento o expansión, del núcleo puede implicar una fusión parcial de la periferia externa del núcleo en los poros de la periferia interna de la capa inmediatamente adyacente al núcleo (tal como la cubierta externa o una cubierta de encapsulación intermedia) y también un agrandamiento o abultamiento parcial de dicha capa adyacente y la partícula completa en general.

La relación en peso del núcleo a la cubierta externa puede generalmente, por ejemplo, estar en el intervalo de 1:5 a 1:20 (p. ej., de 1:8 a 1:15). Para reducir la densidad seca de las partículas de látex vacías finales, generalmente debe reducirse la cantidad de cubierta externa en relación con la cantidad de núcleo; sin embargo, debe haber una capa externa suficiente para que el núcleo siga estando encapsulado.

Pueden adaptarse métodos anteriormente descritos en la técnica para producir partículas de látex vacías para su uso en la presente invención, siempre que los procesos se modifiquen para incluir la adición de agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, y; sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa. Los métodos previamente conocidos sujetos a dicha modificación pueden incluir los descritos, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos n.º 4.427.836; 4.468.498; 4.594.363; 4.880.842;

4.920.160; 4.985.469; 5.216.044; 5.229.209; y 5.273.824, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad a todos los efectos. Por ejemplo, Las partículas de acuerdo con la presente invención pueden producirse incorporando los monómeros funcionales descritos en la presente memoria en la cubierta externa de las partículas descritas en los siguientes ejemplos: (1) ejemplos 0-14 de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.427.836, (2) ejemplos 0-12 de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.468.498, (3) ejemplos 1-4 de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.594.363, (4) ejemplos I-IX de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.880.842, (5) ejemplos 1-13 de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.920.160, (6) ejemplos 1-7 de la Patente de los Estados Unidos n.º 4.985.469, (7) ejemplos 1-7 de la Patente de los Estados Unidos n.º 5.216.044, (8) ejemplos 1-8 de la patente de los Estados Unidos n.º 5.229.209 y (9) ejemplos 1-50 de la patente de los Estados Unidos n.º 5.273.824.

La figura 1 ilustra en forma esquemática un proceso ejemplar que puede usarse para preparar partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas y partículas de látex vacías de acuerdo con la invención. En la etapa 1, se homopolimeriza metacrilato de metilo (MMA) para formar la semilla 1 en forma de una pequeña partícula compuesta de polimetacrilato de metilo. La semilla 1 se recubre con una capa de copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico por copolimerización de monómero de metacrilato de metilo (MMA) y monómero de ácido metacrílico (MAA) para proporcionar el núcleo 2 (etapa 2). En la etapa 3, se forma la capa de polímero encapsulante 3 por copolimerización de monómero de estireno (S) y monómero de metacrilato de metilo (MMA). Durante la formación de la capa encapsulante 3, se añade el iniciador de polimerización antes de la adición del agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente a menos de un 0,5 % de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas. Después de la etapa 3 se obtiene una partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas 7. La partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas 7 se pone en contacto con hidróxido

de sodio acuoso en la etapa 4. Aunque durante la etapa 4 se añade hidróxido de sodio, sustancialmente todo el hinchamiento de la partícula se produce durante la polimerización del monómero en la etapa 5. El hidróxido de sodio actúa como un agente de hinchamiento durante la copolimerización del monómero de estireno (S) o la copolimerización del monómero de estireno y un monómero funcionalizado (S/FM) tal como un monómero (met)acrílico de imidazolidinona. Los grupos funcionales de ácido carboxílico del copolímero de MMA/MAA del núcleo 2 están al menos parcialmente neutralizados y el núcleo 2 se hincha en volumen como resultado de la absorción de agua por el núcleo neutralizado 2. El aumento de volumen del núcleo 2 empuja hacia afuera la capa de polímero encapsulante 3 y la cubierta externa 4 y aumenta el diámetro total de la partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas. El secado de las partículas en la etapa 6 proporciona partículas de látex 6 vacías. La partícula hueca de látex 6 se caracteriza por tener una cubierta externa 4 que rodea el interior hueco 5. Los residuos de la semilla 1 y el núcleo 2 todavía pueden estar presentes dentro del interior hueco 5. En esta realización, la capa de polímero encapsulante 3 es capaz de funcionar como una capa de unión entre el núcleo 2 y la cubierta externa 4, que se forma en la etapa 4 por copolimerización de monómero de estireno (S) y un monómero funcionalizado (FM) tal como un monómero (met)acrílico de imidazolidinona. En otras realizaciones, se puede omitir el monómero funcionalizado y se puede omitir la capa de polímero encapsulante 3. Puede estar presente más de una capa de polímero encapsulante entre la capa central 2 y la cubierta externa 4, si así lo desea.

Las partículas de látex vacías de acuerdo con la presente invención son útiles en composiciones de revestimiento, tales como pinturas de base acuosa y revestimientos de papel. Las partículas de látex vacías de acuerdo con la presente invención pueden ser capaces de impartir brillo, brillantez y opacidad mejorados a las formulaciones de revestimiento de papel a las que se añaden. Asimismo, las partículas de látex vacías de acuerdo con la presente invención pueden ser capaces de conferir opacidad a las composiciones de revestimiento acuosas, tales como pinturas, a lo que se añaden. Además, la adhesión en húmedo de las composiciones de revestimiento puede mejorarse incluyendo partículas de látex vacías de acuerdo con la presente invención, especialmente donde el polímero de la cubierta externa contiene grupos funcionales seleccionados entre grupos funcionales 1,3-diceto, amino, ureido y urea.

Por ejemplo, una composición de revestimiento puede contener, además del agua, partículas de látex vacías de acuerdo con la presente invención, uno o más polímeros de látex formadores de película (p. ej., un látex acrílico (A/A) y/o un látex acrílico vinílico (V/A)) y, si así se desea, cualquiera de los aditivos u otros componentes típicamente empleados en dichas composiciones de revestimiento de látex, tales como solventes coalescentes, biocidas, pigmentos, cargas, agentes opacificantes distintos de las partículas de látex vacías (p. ej., dióxido de titanio, CaCO_3), espesantes, agentes de nivelación, agentes de ajuste del pH, tensioactivos, agentes anticongelantes y similares. Las partículas de látex vacías pueden estar presentes en dichas composiciones de revestimiento a niveles de, por ejemplo, de un 0,5 a un 10 por ciento en peso.

El polímero de látex formador de película usado en combinación con las partículas de látex vacías de la presente invención también puede seleccionarse de modo que también contenga grupos funcionales que ayuden a modificar o mejorar ciertas características de la composición de revestimiento, tales como la adhesión en húmedo, resistencia al fregado, resistencia a disolventes, resistencia a las manchas o similares. Por ejemplo, el polímero de látex formador de película puede ser un polímero preparado por polimerización de lo que se denomina monómero de adhesión en húmedo, opcionalmente en combinación con uno o más tipos de comonómeros distintos. El monómero de adhesión en húmedo puede ser, por ejemplo, un compuesto etilénicamente insaturado que porta un grupo funcional urea, ureido, 1,3-diceto, amino u otro similar. Dichos polímeros de látex formadores de película funcionalizados son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos n.º 3.935.151; 3.719.646; 4.302.375; 4.340.743; 4.319.032; 4.429.095; 4.632.957; 4.783.539; 4.880.931; 4.882.873; 5.399.706; 5.496.907; y 6.166.220, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad a todos los efectos.

En una realización de la invención, se selecciona un polímero de látex formador de película para su uso en una composición de revestimiento en combinación con las partículas de látex vacías no formadoras de película descritas en la presente memoria, en donde el polímero de látex formador de película contiene grupos funcionales capaces de interactuar con los grupos funcionales presentes en la cubierta externa de las partículas de látex vacías no formadoras de películas, a fin de proporcionar un efecto reticulante. Dicho efecto de reticulación puede resultar cuando la composición de revestimiento se aplica a una superficie de sustrato y se seca, por ejemplo. Esta interacción generalmente tiene lugar a través de una reacción química entre los dos tipos de grupos funcionales que da como resultado la formación de enlaces covalentes, aunque como alternativa, la interacción podría ser el resultado de una asociación no covalente, tal como la formación de complejos o la formación de una sal. La opacidad y la resistencia a los disolventes del recubrimiento pueden, por ejemplo, mejorarse mediante el uso de dicho polímero de látex formador de película funcionalizado y partículas de látex vacías funcionalizadas no formadoras de película en combinación entre sí.

Los ejemplos de pares de grupos funcionales capaces de interactuar entre sí son como se expone a continuación. El grupo funcional A puede estar en las partículas de látex vacías no formadoras de película (como parte del polímero de la cubierta externa) y el grupo funcional B puede estar presente en el componente de polímero de látex formador de película. Como alternativa, el grupo funcional A puede estar presente en el polímero formador de película y el grupo funcional B puede estar presente en la cubierta externa de las partículas de látex vacías no formadoras de película.

Par de grupos funcionales	Grupo funcional A	Grupo funcional B
1	Carbonilo	Hidrazida
2	Epoxi	Amina
3	Oxazolina	Aldehído
4	Acetoacetilo	Amina

En otra realización más de la invención, la composición de revestimiento está formulada para contener uno o más compuestos no poliméricos que portan dos o más grupos funcionales por molécula capaces de interactuar con los grupos funcionales presentes en la cubierta externa de las partículas de látex vacías no formadoras de película. Por tanto, dichos compuestos no poliméricos también pueden funcionar como agentes reticulantes. Por ejemplo, cuando la capa externa contiene grupos acetoacetato, puede emplearse un compuesto no polimérico que contiene una pluralidad de grupos amina primaria en cada molécula.

En otra realización más, los grupos funcionales presentes en la cubierta externa de las partículas de látex vacías no formadoras de película se seleccionan para que puedan condensarse entre sí formando de este modo enlaces entre diferentes partículas. Por ejemplo, la capa externa puede portar grupos funcionales $-\text{Si}(\text{OH})_3$ que pueden sufrir una reacción de deshidratación para formar un enlace de siloxano (p. ej., $-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-$).

En una realización preferida, el proceso no incluye amoniaco como agente de hinchamiento, es decir, haciendo que el proceso sea "sin amoniaco".

EJEMPLO (Predictivo)

Las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas y las partículas de látex vacías se preparan mediante el siguiente proceso como se muestra en la figura 1. En la etapa 1, se homopolimeriza metacrilato de metilo (MMA) para formar la semilla 1 en forma de una pequeña partícula compuesta de polimetacrilato de metilo. La semilla 1 se recubre con una capa de copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico por copolimerización de monómero de metacrilato de metilo (MMA) y monómero de ácido metacrílico (MAA) para proporcionar el núcleo 2 (etapa 2). En la etapa 3, se forma la capa de polímero encapsulante 3 por copolimerización de monómero de estireno (S) y monómero de metacrilato de metilo (MMA). Durante la formación de la capa encapsulante 3, se añade el iniciador de polimerización antes de la adición del agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente a menos de un 0,5 % de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas. Después de la etapa 3 se obtiene una partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas 7. La partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas 7 se pone en contacto con hidróxido de sodio acuoso en la etapa 4. Aunque durante la etapa 4 se añade hidróxido de sodio, sustancialmente todo el hinchamiento de la partícula se produce durante la polimerización del monómero en la etapa 5. El hidróxido de sodio actúa como un agente de hinchamiento durante la copolimerización del monómero de estireno (S) o la copolimerización del monómero de estireno y un monómero funcionalizado (S/FM) tal como un monómero (met)acrílico de imidazolidinona. Los grupos funcionales de ácido carboxílico del copolímero de MMA/MAA del núcleo 2 están al menos parcialmente neutralizados y el núcleo 2 se hincha en volumen como resultado de la absorción de agua por el núcleo neutralizado 2. El aumento de volumen del núcleo 2 empuja hacia afuera la capa de polímero encapsulante 3 y la cubierta externa 4 y aumenta el diámetro total de la partícula de polímero en emulsión de múltiples etapas. El secado de las partículas en la etapa 6 proporciona partículas de látex 6 vacías. La partícula hueca de látex 6 se caracteriza por tener una cubierta externa 4 que rodea el interior hueco 5. Los residuos de la semilla 1 y el núcleo 2 todavía pueden estar presentes dentro del interior hueco 5. En esta realización, la capa de polímero encapsulante 3 es capaz de funcionar como una capa de unión entre el núcleo 2 y la cubierta externa 4, que se forma en la etapa 4 por copolimerización de monómero de estireno (S) y un monómero funcionalizado (FM) tal como un monómero (met)acrílico de imidazolidinona. En otras realizaciones, se puede omitir el monómero funcionalizado y se puede omitir la capa de polímero encapsulante 3. Puede estar presente más de una capa de polímero encapsulante entre la capa central 2 y la cubierta externa 4, si así lo desea.

Se describen los siguientes puntos en la presente memoria:

Punto 1. Un proceso para formar partículas de látex vacías en una emulsión, en donde el proceso comprende poner en contacto partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas que comprenden un núcleo, al menos una cubierta intermedia, con un agente de hinchamiento y polimerizar una cubierta externa después de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento en donde:

el núcleo comprende un componente hidrófilo;

la al menos una cubierta intermedia comprende, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados, uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos o mezclas de los mismos,

la cubierta externa comprende un polímero que tiene una Tg de al menos 60 °C,

el núcleo y la al menos una cubierta intermedia se ponen en contacto con un agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas,

la emulsión y/o al menos una cubierta intermedia y/o al menos una cubierta externa incluyen dodecibencenosulfonato de sodio y opcionalmente otros tensioactivos

y;

sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa.

- 5 Punto 2. El proceso del punto 1, que comprende además añadir una cantidad suficiente de iniciador de polimerización antes de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente durante el contacto con el agente de hinchamiento a menos del 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas.
- Punto 3. El proceso del punto 2, donde el iniciador es un iniciador de radicales libres.
- 10 Punto 4. El proceso del punto 2, donde el iniciador es un iniciador de polimerización redox.
- Punto 5. El proceso del punto 1, en donde la al menos una cubierta intermedia comprende además un polímero reticulado.
- Punto 6. El proceso del punto 1, en donde el agente de hinchamiento es hidróxido de sodio.
- 15 Punto 7. El proceso del punto 1, en donde el núcleo comprende una semilla de polímero que comprende metacrilato de metilo y un recubrimiento de semilla de ácido metacrílico copolimerizado y metacrilato de metilo.
- Punto 8. El proceso del punto 1, que comprende una primera capa intermedia que comprende un copolímero de ácido metacrílico, estireno y metacrilato de metilo.
- Punto 9. El proceso del punto 8, que comprende además una segunda capa intermedia que comprende metacrilato de metilo y estireno copolimerizados.
- 20 Punto 10. El proceso del punto 1, en donde la cubierta externa es estireno polimerizado.
11. El proceso del punto 1, en donde la otra cubierta es estireno copolimerizado y uno más monómeros funcionalizados.
- Punto 12. Un proceso para formar partículas de látex vacías en una emulsión, en donde el proceso comprende poner en contacto partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas que comprenden un núcleo, al menos una cubierta intermedia formada en presencia de dodecibencenosulfonato de sodio, con un agente de hinchamiento y polimerizando una cubierta externa después de dicho contacto con el agente de hinchamiento en donde el núcleo y la al menos una cubierta intermedia se ponen en contacto con el agente de hinchamiento en presencia de menos de un 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, la emulsión y/o al menos una cubierta intermedia y/o al menos una cubierta externa incluyen dodecibencenosulfonato de sodio y opcionalmente otros tensioactivos y sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa.
- 25
- 30
- Punto 13. El proceso del punto 12, que comprende además añadir una cantidad suficiente de iniciador de polimerización antes de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente durante el contacto con el agente de hinchamiento a menos del 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas.
- 35
- Punto 14. El proceso del punto 12, en donde la al menos una cubierta intermedia comprende además un polímero reticulado.
- Punto 15. El proceso del punto 12, en donde el agente de hinchamiento es hidróxido de sodio.
- Punto 16. El proceso del punto 12, en donde el núcleo comprende una semilla de polímero que comprende metacrilato de metilo y un recubrimiento de semilla de ácido metacrílico copolimerizado y metacrilato de metilo.
- 40
- Punto 17. El proceso del punto 12, que comprende una primera capa intermedia que comprende un copolímero de ácido metacrílico, estireno y metacrilato de metilo.
- Punto 18. El proceso del punto 19, que comprende además una segunda capa intermedia que comprende metacrilato de metilo y estireno copolimerizados.
- 45
- Punto 19. El proceso del punto 1, en donde la cubierta externa es estireno polimerizado.
- Punto 20. El proceso del punto 1, en donde la otra cubierta es estireno copolimerizado y uno más monómeros funcionalizados.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar partículas de látex vacías en una emulsión, en donde el proceso comprende poner en contacto partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas que comprenden un núcleo, al menos una cubierta intermedia, con un agente de hinchamiento, añadir una cantidad suficiente de iniciador de polimerización antes de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente durante la puesta en contacto con el agente de hinchamiento a menos de 0,5% de monómero en base al peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, y polimerizar una cubierta externa después de dicha puesta en contacto con el agente de hinchamiento en donde:
- 5 el núcleo comprende un componente hidrófilo;
- 10 el núcleo comprende un polímero de semilla que comprende un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo y un revestimiento de semilla que comprende al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo en combinación con al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no hidrófilo;
- la al menos una cubierta intermedia comprende, como unidades polimerizadas, uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófilos, uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos o mezclas de los mismos,
- 15 la cubierta externa comprende un polímero que tiene una Tg de al menos 60 °C,
- el núcleo y la al menos una cubierta intermedia se ponen en contacto con un agente de hinchamiento en presencia de menos de 0,5% de monómero basándose en el peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, y;
- 20 sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el iniciador es un iniciador de radicales libres.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el iniciador es un iniciador de polimerización redox.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la al menos una cubierta intermedia comprende además un agente de reticulación.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el agente de hinchamiento es hidróxido de sodio.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la cubierta externa es un copolímero de un monómero aromático de vinilo y un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres que contiene un grupo funcional.
7. Un proceso para formar partículas de látex vacías en una emulsión, en donde el proceso comprende formar un núcleo que comprende un polímero de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo, al menos una cubierta intermedia y una cubierta externa que comprende un polímero de cubierta externa, poner en contacto las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas con un agente de hinchamiento que puede hinchar el núcleo, donde el agente de hinchamiento se añade en presencia de menos de 0,5% de monómero en base al peso de las partículas de polímero en emulsión de múltiples etapas, y con la condición de que sustancialmente todo el hinchamiento se produce durante la polimerización de la cubierta externa,
- 30 en donde el nivel de monómero de menos de 0,5% en monómero durante la adición del agente de hinchamiento se consigue añadiendo una cantidad suficiente de iniciador de polimerización antes de la puesta en contacto con agente de hinchamiento para reducir la cantidad de monómero presente durante la puesta en contacto con el agente de hinchamiento,
- 40 el núcleo comprende un polímero de semilla que comprende un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo y un revestimiento de semilla que comprende al menos un monómero monoetilénicamente insaturado hidrófilo en combinación con al menos un monómero monoetilénicamente insaturado no hidrófilo;
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la al menos una cubierta intermedia comprende un agente de reticulación.
9. El proceso de la reivindicación 7, en donde el agente de hinchamiento es hidróxido de sodio.
- 45 10. El proceso de la reivindicación 7, en donde la cubierta externa es un copolímero de un monómero aromático de vinilo y un monómero etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres que contiene un grupo funcional.

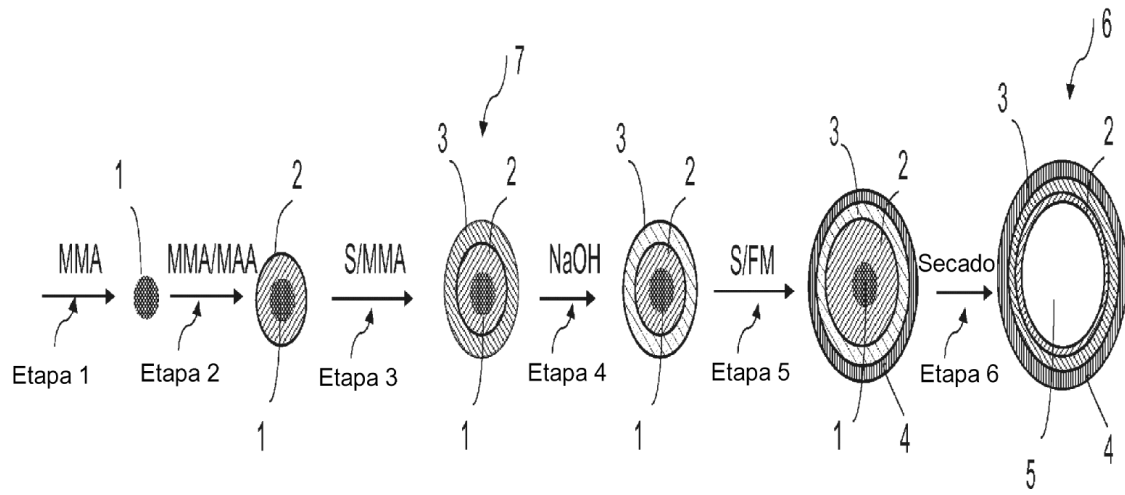


FIGURA 1

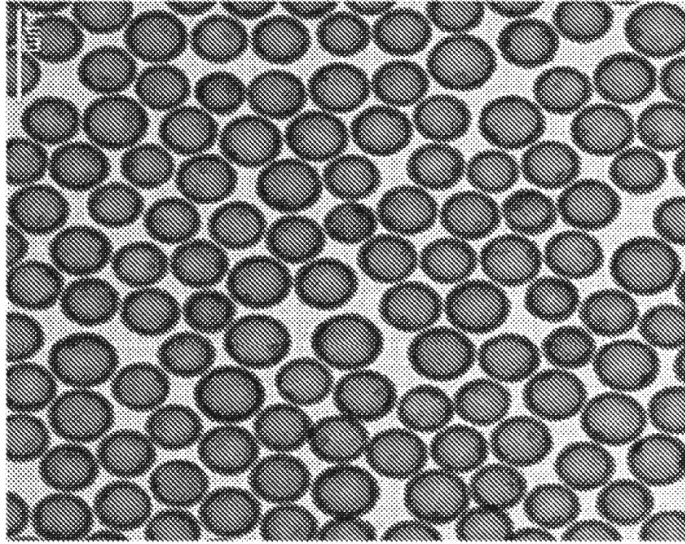


Figura 2