

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 234**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08871973 .7**

96 Fecha de presentación: **28.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2222717**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero estructurado en núcleo/corteza, su procedimiento de preparación y su aplicación en revestimientos**

30 Prioridad:
30.11.2007 FR 0708433

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
**Arkema France
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes , FR**

72 Inventor/es:
**BOONE, Alain;
NOUGUEREDÉ, Olivier;
BETREMIEUX, Isabelle;
LOZE, Jean-Yves y
ALLORANT, Olivia**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 234 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

Dispersión acuosa de polímero estructurado en núcleo/corteza, su procedimiento de preparación y su aplicación en revestimientos.

5 La presente invención se relaciona con una dispersión acuosa de polímero específico para la preparación de pinturas decorativas e industriales, un procedimiento de preparación de una tal dispersión, y las composiciones correspondientes de revestimiento y tratamientos.

10 La dispersión acuosa según la presente invención es, bien sea una dispersión obtenida por polimerización en emulsión, en al menos dos etapas, de al menos dos composiciones específicas de monómeros, bien sea una mezcla de esta misma dispersión con otra dispersión, siendo la dicha dispersión de la invención obtenida en presencia de un sistema tensoactivo específico que comprende al menos un tensoactivo fosfatado.

Teniendo en cuenta las restricciones cada vez más severas en términos de reglamentaciones ambientales contra las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), se han investigado sistemas acuosos para aplicaciones de revestimientos, y más particularmente para pinturas brillantes, con bajas emisiones de COV y que ofrecen un buen compromiso de bloqueo/flexibilidad.

15 La EP 789 724 describe una emulsión acuosa de polímero dispersado A obtenido por polimerización en emulsión de al menos dos composiciones diferentes de monómeros, en dos etapas sucesivas, y que comprenden además un monómero de injerto portador de un grupo ureido y un compuesto B polialdehído.

20 La DE 199 52 671 describe un polímero en emulsión que comprende al menos una primera fase que tiene una Tg entre -10 y 40°C, y una segunda fase que tiene una Tg entre 50 y 120°C, la primera y/o la segunda fase que contienen de 0.1 a 10% en peso de un monómero promotor de adhesión nitrogenado, y la primera fase que contiene al menos 10% en peso de un compuesto vinil aromático.

25 La FR 2889196 describe una dispersión acuosa de polímero bajo la forma de partículas estructuradas de diámetro medio comprendido entre 70 y 300 nm que comprenden al menos un primer polímero que tiene una Tg1 entre -50 y 0°C y que representa de 30 a 70% en peso del total de las partículas, y al menos un segundo polímero que tiene una Tg2 entre 10 y 80°C y que representa de 30 a 70% en peso del total de las partículas, y con la diferencia Tg2 - Tg1 situada entre 45 y 100°C.

30 El problema técnico pendiente de resolver con relación a este estado de la técnica es la puesta a punto de una dispersión estable, que tiene una temperatura mínima de formación de película (TMF) inferior o igual a 0°C, para la formulación de pinturas brillantes, presentando estas últimas una buena resistencia al bloqueo conservando una buena flexibilidad. Se trata en efecto de un compromiso de comportamiento difícil de alcanzar por la tecnología de polimerización en emulsión. Igualmente, la estabilidad de esta dispersión debe ser suficiente con el fin de evitar cualquier riesgo de gelificación o de floculación en las condiciones de polimerización en emulsión, pero igualmente las condiciones de almacenamiento o de utilización final de esta dispersión. En este contexto, la dicha dispersión debe presentar un coágulo débil (tasa de granos residuales), una tasa de suspensión baja, y permitir así una factibilidad (reproducibilidad) que satisface a nivel industrial, evitando cualquier atascamiento del reactor.

35 La dispersión acuosa de polímero específica según la presente invención remedia los inconvenientes que presentan las dispersiones del estado de la técnica y conviene particularmente en la preparación de revestimientos y más particularmente de pinturas decorativas industriales brillantes, que responden de manera satisfactoria a las siguientes necesidades y exigencias:

- 40
- un buen compromiso entre resistencia al bloqueo y flexibilidad,
 - una buena resistencia a la fisuración,
 - un brillo satisfactorio,
 - una buena resistencia al agua,
 - una estabilidad satisfactoria en las formulaciones de los revestimientos,
- 45
- una baja tasa de COV.

Con respecto a las dispersiones del estado de la técnica anterior, las dispersiones acuosas de la presente invención presentan un excelente compromiso de comportamiento, a priori difícil de resolver, gracias a una estructura de partículas y a las condiciones de polimerización específicas, y esto para el control de la naturaleza y de la tasa de tensoactivo específico utilizado, siendo este último un tensoactivo fosfatado.

50 El primer objetivo de la presente invención es por lo tanto una dispersión acuosa de polímero, que comprende partículas de polímero estructurado en núcleo/corteza, que pueden obtenerse por polimerización en emulsión de al menos dos composiciones de monómeros, en al menos dos etapas, siendo característica específica esencial de esta dispersión la utilización de un sistema tensoactivo que comprende al menos un tensoactivo aniónico fosfatado con dos tasas particulares de las fases poliméricas que constituyen la dicha partícula estructurada.

55 El segundo objetivo de la invención se relaciona con un procedimiento de preparación de la dicha dispersión.

Otro objetivo de la invención se relaciona con una composición de dispersiones acuosas de polímero obtenida por simple mezcla de al menos una dispersión de la invención tal como se define precedentemente, con al menos otra dispersión de la invención tal como se describe precedentemente, pero que presenta características diferentes o con al menos otra dispersión que es diferentes de la de la invención tal como se define precedentemente.

- 5 Hace también parte de la invención un procedimiento de preparación de la dicha composición de dispersiones acuosas de polímero.

Un objetivo suplementario de la invención es una composición de revestimiento o una composición de tratamiento, que comprende al menos una dispersión acuosa de polímero según la invención, o al menos una composición de dispersiones acuosas de polímero según la invención.

- 10 Otro objetivo que se relaciona con la utilización de la dispersión de la invención en composiciones de revestimiento de protección y/o de decoración, en particular para madera, metal, plástico, yeso, hormigón o vidrio.

Hace también parte de la invención un revestimiento resultante de la utilización de al menos una dispersión, o de una composición de dispersiones, o de una composición de revestimiento tal como lo mencionado.

El último objetivo de la invención es un substrato revestido de una composición de revestimiento según la invención.

- 15 Así, el primer objeto de la presente invención es una dispersión acuosa de polímero que comprende partículas de polímero estructuradas en núcleo/corteza, susceptible de ser obtenida por polimerización en emulsión de al menos dos composiciones de monómeros 1 y 2, en al menos dos etapas, las dichas composiciones de monómero 1 y 2 que dan los polímeros P1 y P2 poseen temperaturas de transición vítrea respectivas Tg1 y Tg2, con Tg1 siendo inferior o igual a 30°C, preferiblemente de -60 a 30°C, e incluso más preferiblemente de -40 a 20°C, y Tg2 siendo superior o igual a 80°C, preferiblemente de 80 a 180°C e incluso más preferiblemente de 90 a 150°C, y la diferencia Tg2 y Tg1 que varían de 50 a 200°C y preferiblemente de 90 a 150°C, y siendo realizada la dicha polimerización en presencia de al menos un tensoactivo aniónico fosfatado, que está presente:

- 20 a) sea únicamente en la fase polímero P1,
b) sea en las fases de polímeros P1 y P2, con condición en este caso que la relación en peso: tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado en P2 sea superior a 1,

la tasa en peso del dicho tensoactivo aniónico fosfatado que va de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3%, e incluso más preferiblemente de 1 a 3% en peso con relación al peso total de los monómeros de la dicha expresión (la tasa en peso de tensoactivo aniónico fosfatado que representa el porcentaje en peso del material activo de tensoactivo aniónico fosfatado para 100% en peso de material activo de monómeros).

- 30 Los valores de los Tg de las fases P1 y P2 se definen tales como las calculadas por la relación de Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Vol. 1 (3), página 123 (1956)).

- 35 La estructura núcleo/corteza, también conocida por el término en inglés "core-shell", caracteriza una partícula con dos fases distintas de Tg diferentes, pudiendo las dichas fases ser identificadas por DSC (calorimetría de barrido diferencial) o DMA (análisis mecánico dinámico), pudiendo la dicha estructura núcleo/corteza ser identificada por técnicas microscópicas, tales como la TEM (microscopía electrónica de transmisión) o la AFM (microscopía de fuerza atómica).

La tasa de la fase P1 representa de 75 a 85% en peso del total de P1 + P2, preferiblemente de 78 a 83%, y la tasa de la fase P2 representa de 15 a 25% en peso del total P1 + P2, preferiblemente de 17 a 22%.

- 40 El dicho tensoactivo aniónico fosfatado está presente al menos en la fase polímero P1, y opcionalmente está también presente en la fase polímero P2, pero en este último caso con una relación en peso: tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado en P2 superior a 1, y con una tasa global en peso del dicho tensoactivo con respecto al peso total de los monómeros de la dicha expresión que van de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 3%, e incluso más preferiblemente de 1 a 3% en peso.

- 45 El dicho tensoactivo fosfatado puede ser seleccionado entre los éteres mono- y/o diésteres fosfatos y/o fosfinatos y/o fosfonatos a base de al menos un alcohol graso, preferiblemente alcoxilado. Más particularmente, puede ser un fosfato de alcohol graso etoxilado y/o propoxilado, preferiblemente con un número de unidades etoxi y/o propoxi que van de 2 a 30, y preferiblemente de 2 a 10. El dicho alcohol graso puede ser un alcohol de C₆ a C₃₂, preferiblemente de C₉ a C₂₂, con un número total de unidades etoxi y/o propoxi que van de 2 a 30, y preferiblemente de 3 a 25. De manera incluso más preferida, el dicho tensoactivo puede comprender además una insaturación etilénica copolimerizable. La importancia del tensoactivo fosfatado en las condiciones descritas según la invención es demostrada particularmente en la estabilidad de la dispersión acuosa durante la polimerización, e incorporación con otros tensoactivos convencionales del estado de la técnica (ver parte experimental). Más particularmente, la ventaja de este tipo de tensoactivo con respecto a los tensoactivos usuales es evitar problemas de floculación y de inestabilidad en las condiciones específicas de la invención.

Las dispersiones según la presente invención pueden presentar coágulos débiles o tasas de grado residuales, siendo estas últimas preferiblemente inferiores a 300 ppm, y más preferiblemente inferiores a 100 ppm, medidas según la norma ISO 4576:1996. Preferiblemente presentan igualmente tasas de suspensión bajas que son inferiores o iguales a 0,1%, preferiblemente inferiores o iguales a 0,08%, incluso más preferiblemente inferiores o iguales a 0,01%, medidas según la prueba descrita en la parte experimental. Finalmente, la estabilidad de las dichas dispersiones acuosas puede también ser evaluada por una medida de su viscosidad, siendo esta última preferiblemente inferior a 10,000 mPa.s, y más preferiblemente inferior a 5,000 mPa.s.

Según un modo de realización más particular, al menos un tensoactivo no iónico se combina con al menos un tensoactivo fosfatado tal como se define según la presente invención, pudiendo este tenso activo no iónico representar de 5 a 50%, y preferiblemente de 10 a 30% del peso total de los tensoactivos.

Las composiciones de monómeros 1 y/o 2 comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado, que puede ser escogido entre los monómeros con carácter hidrófobo, y más particularmente entre, el estireno y sus derivados que comprende los viniltoluenos (orto, meta, para), α -metilestireno, tert-butilestireno, para-butilestireno, para-decilestireno, los ésteres metacrílicos de alcoholes en C₁ a C₁₈, acrilonitrilo y ésteres vinílicos. Los monómeros etilénicamente insaturados son seleccionados preferencialmente entre estireno y sus derivados, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilonitrilo. Las dispersiones acuosas del polímero según la presente invención pueden ser ya sea puramente acrílico, ya sea de tipo estireno/acrílico.

Las composiciones de monómeros 1 y/ 2 comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado portador de al menos una función carboxílica y/o anhídrido carboxílico, que pueden ser escogidos entre el ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maléique, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido vinil- benzóico, y de preferencia entre los ácidos (met)acrílico, maleico, fumárico, itacónico y sus anhídridos.

Según un modo de realización más particular, una composición de monómeros 3 es adicionada y polimerizada entre las composiciones de monómeros 1 y 2. La fase polímero P3, que corresponde a la composición de monómeros 3, puede representar con respecto a P1 una tasa en peso que va de 5 a 50%, y con P1 + P3 que representan una tasa en peso que va de 70 a 90% con respecto al total P1 + P2 + P3, y con P3 que tiene una Tg3 que no sobrepasa los 30°C.

Según la presente invención, la composición de monómeros 1 puede ser la composición media ponderal de una composición de semilla agregada y prepolimerizada en etapa de siembra, antes de la adición y polimerización del resto de los monómeros de una composición que puede ser idéntica o diferente con respecto a la composición de la semilla. En el caso en donde las dos composiciones son diferentes, la composición global de monómeros 1 es la media ponderal entre las dos composiciones de esta primera etapa. En opción, la composición de monómeros 2 puede también ser una composición media ponderal de una composición de semilla agregada y prepolimerizada en la etapa de siembra, antes de la adición y polimerización del resto de los monómeros de una composición que puede ser idéntica o diferente con respecto a la composición de la semilla. En el caso en donde las dos composiciones de esta segunda etapa son diferentes, la composición global de monómeros 2 de esta segunda etapa será la media ponderal de estas dos composiciones de monómeros.

La composición de monómeros 2 puede comprender al menos un monómero que tiene al menos una función de agente reticulante interno, preferiblemente con una tasa que va de 0,01 a 5% en peso con respecto a la cantidad total de monómero de la dicha dispersión, con la condición que esta tasa no sobrepase el 5% en peso con respecto a la composición de monómeros 2. En este caso, este monómero posee al menos dos dobles enlaces copolimerizables, y puede ser escogido entre:

- di(met)acrilatos, como dimetacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de 1,3-butilen glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol, o dioles multifuncionales tales como dioles triacrilatos como trimetilolpropano triacrilato, o
- polialílicos como trialil cianurato, trialil trimesato o trimesitato (benceno 1,3,5-tricarboxilato), o maleato de diallilo.

Entre los monómeros preferidos que tienen una función de agente reticulante interno, se pueden citar el diacrilato de trimetilpropano y el (met)acrilato de 1,6-hexanediol.

Las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3 pueden también comprender al menos un monómero que tiene una función de agente de injerto, preferiblemente con una tasa de 0,01 a 2% en peso con respecto a la cantidad de monómeros de la dicha dispersión, con la condición de que esta tasa no sobrepase el 5% en peso con relación a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3. Como ejemplo de agente de injerto, se pueden citar el (met)acrilato de alilo o el (met)acrilato de dicitlopentenilo-oxietilo (DCPOEMA). Preferiblemente el monómero que tiene una función de agente de injerto está presente en las composiciones de monómeros 1 y/o 3.

Las composiciones de monómeros 1y/o 2 y/o 3 pueden también comprender al menos un monómero funcional con una tasa que va a ser, 1 a 30%, preferiblemente de 0,1 a 20%, e incluso más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso con relación a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, con la condición de que esta tasa no sobrepase el 30% en peso con relación a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3. El dicho monómero funcional puede ser seleccionado entre:

- 5 - los promotores de adhesión tales como acrilamida (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-1-propilo, (met)acrilato de N-2-morfolinoetilo, (met)acrilato de N-2-piperidinoetilo, N-3-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, N-dietilaminoetil(met)acrilamida, N-4-morfolinometil(met) acrilamida, vinilimidazol, N-(2-acriloiloxietil)etileno ureado, tal como Norsocryl® 102 (también denominado 2-(2-oxoi- midazolidin-1-il)etil metacrilato), N-(β-acrilamidoetil)etileno ureado, N-2-(alil-carbamato)aminoetili- midazolidinona, N-(3-aliloxi-2-hidroxi-propil)amino-etiletileno ureado, N-viniletileno ureado, N-viniloxietiletileno ureado, N-metacriloxiacetoxi-etiletileno ureado, N-(acrilamidometileno)etileno ureado, N-(metacrilamido-metileno)etileno ureado, N-(2-metacrililoiloxietil)etileno ureado, N-(metacrilamidoetil)etileno ureado, tal como Sipomer® WAM II, o
- 10 - Los monómeros reticulantes con reactividad latente, es decir que pueden ser activados en el momento de la formación de película o del secado (implicados en una etapa de postreticulación) ya sea solos, ya sea en presencia de un agente correactivo. Los grupos con reactividad latente pueden reaccionar durante una etapa ulterior a la polimerización, por ejemplo, durante la aplicación del revestimiento, para dar una estructura reticulada durante la etapa de formación de película de la dispersión. Estos grupos reticulantes latentes
- 15 convenientes para la invención pueden ser escogidos entre los grupos: ácido, acetoacetoxi, tal como porté par (met)acrilato d'acetoacetoxietil, diacetona, tal como portado por diacetona acrilamida, N-heterocíclico, amina, a, tal como N-metilolacrilamida, oxazoline, melamina, tal como hexametoxi-metil-melamina, aziridina, carbodiimida, oxirana, isocianato, triazina, tal como tris(alcoxicarbonilamino)triazina. Como ejemplo de monómeros reticulantes preferidos, se pueden citar acetoacetoxietil(met)acrilato, pudiendo este último ser
- 20 utilizado en combinación con un monómero multifuncional acrílico (MFA) como agente correactivo, o la diacetona acrilamida, pudiendo ser utilizada esta última en combinación con el ácido adipico bis-hidrazida (AADH) como agente correactivo. En el caso en donde los grupos funcionales latentes se utilizan en combinación con un agente correactivo, este último es postadicionado a la dicha dispersión en frío antes de la polimerización, preferiblemente antes de la neutralización.
- 25 Según una variante preferida de la invención, las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3, e incluso más preferiblemente la composición de monómeros 1, pueden comprender en combinación a la vez un promotor de adhesión y un monómero reticulante con reactividad latente, de manera incluso más preferida, la dicha combinación está constituida de acrilamida y de diacetona acrilamida.
- 30 Las composiciones de monómero 1 y/o 3 pueden igualmente comprender al menos un agente de transferencia de cadena, preferiblemente escogido entre los mercaptanos, con una tasa que va de 0,01 a 1% en peso con relación al peso total de los monómeros de la dicha dispersión.
- 35 Como iniciadores convenientes para la invención, se pueden citar iniciadores minerales o iniciadores orgánicos. Como iniciadores preferidos, se pueden citar peróxidos minerales, tal como el persulfato de metal alcalino, por ejemplo el persulfato de sodio, o peróxidos orgánicos como los hidroperóxidos de alquilo, tal como el terbutil-hidroperóxido (TBHP), o el agua oxigenada pura, o iniciadores azo, tal como el 2,2'-azobis-isobutilonitrilo o el 2,2'-azobis-2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida. Se puede igualmente citar la utilización de combinaciones de iniciadores, tal como la combinación de un persulfato de metal alcalino con un peróxido orgánico o la combinación de un persulfato alcalino con agua oxigenada. El iniciador podrá ser realizado ya sea por vía térmica, ya sea por vía rédox.
- 40 El segundo objetivo de la invención se relaciona con un procedimiento específico de preparación de una dispersión acuosa de polímero según la invención tal como se definió anteriormente. Esta dispersión puede obtenerse por un procedimiento que comprende al menos dos etapas de polimerización en emulsión de al menos dos composiciones de monómeros 1 y 2, que producen polímeros P1 y P2 que poseen Tg respectivas Tg1 y Tg2, tal que Tg1 es inferior o igual a 30°C, preferiblemente de -60 a 30°C, y más preferiblemente de -40 a 20°C, y Tg2 es superior o igual a
- 45 80°C, preferiblemente de 80 a 180°C, y más preferiblemente de 90 a 150°C, y la diferencia Tg2 - Tg1 varía de 50 a 200°C, y preferiblemente de 90 a 150°C, siendo realizada la dicha polimerización en presencia de al menos un tensoactivo aniónico fosfatado, que está presente:
- 50 a) ya sea únicamente en la fase polimérica P1,
b) ya sea en las fases poliméricas P1 y P2, con la condición en este caso que la relación en peso: tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado en P2 sea superior a 1,
- 55 la tasa en peso del dicho tensoactivo aniónico fosfatado que va de 0,5 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3%, e incluso más referiblemente de 1 a 3% en peso con relación al peso total de los monómeros de la dicha dispersión, y con el dicho tensoactivo ausente dentro del reactor o siendo repartido de manera que la proporción en peso del dicho tenso activo en la fase acuosa dentro del reactor represente una tasa en peso que va de 0,50%, preferiblemente de 5 a 50%, incluso más preferiblemente de 10 a 35% del total del dicho tensoactivo en la dispersión. Más particularmente, en el caso en donde un monómero reticulante con reactividad latente que necesita un agente correactivo para reaccionar está presente, el dicho agente correactivo deberá ser agregado después de la polimerización y preferiblemente antes de la neutralización.
- 60 En el caso en donde el dicho tensoactivo fosfatado ausente dentro del reactor, el dicho interior del reactor contiene en este caso un tensoactivo aniónico que puede ser escogido entre los sulfonatos y/o sulfatos de alquilo con C₁₂ a

C₁₄.

Según una variante más particular de este procedimiento, la dicha polimerización en emulsión puede comprender una etapa de siembra por prepolimerización parcial de una composición de semilla que representa en peso de 2 a 15%, preferiblemente de 2 a 10%, e incluso más preferiblemente de 5 a 10% de la dicha composición de monómeros 1, pudiendo ser idéntica la dicha composición de siembra o diferente de la composición del resto de monómeros de la dicha composición de monómeros 1. En el caso en donde la composición de siembra es diferente, la composición global de monómeros 1 corresponde con la media ponderal de las dos composiciones citadas.

Preferiblemente, la dispersión acuosa de polímero según la invención puede ser obtenida por un procedimiento de polimerización en emulsión que comprende al menos las siguientes etapas:

- 10 a) adición dentro del reactor de una composición de semilla, idéntica o diferente a la composición del resto de monómeros de la dicha composición de monómeros 1, representando la dicha siembra de 2 a 15%, preferiblemente de 2 a 10%, e incluso más preferiblemente de 5 a 10% en peso del total de la dicha composición de monómeros 1, dentro del dicho reactor que contiene ya el dicho tensoactivo fosfatado en solución acuosa con una tasa en peso que representa 0 - 50%, preferiblemente 5 - 50%, e incluso más preferiblemente 10 - 35% del total del dicho tensoactivo en la dispersión, y pudiendo ser seleccionado el dicho tensoactivo entre los mono- y/o los diésteres fosfatados y/o fosfinatos y/o fosfonatos a base de al menos un alcohol graso, preferiblemente alcoxilado, o dentro del dicho reactor que no contiene el dicho tensoactivo fosfatado,
- 15 b) siembra por prepolimerización de la dicha composición de semilla, con obtención de una semilla de partículas de polímero con una tasa de conversión de al menos 60%, y que va preferiblemente de 60 a 99%,
- 20 c) adición continua del resto de monómeros de la dicha composición de monómeros 1, pudiendo este resto de monómeros tener una composición idéntica o diferente de la de la siembra, y este resto de monómeros que comprenden el resto del dicho tensoactivo fosfatado, si el dicho tensoactivo está presente únicamente en fase P1 u opcionalmente comprende una parte del resto del dicho tensoactivo fosfatado, si el dicho tensoactivo está presente en las dos fases P1 y P2 y la polimerización hasta una tasa de conversión de al menos 95%, y preferiblemente de al menos 98%, antes de la adición de la composición de monómeros 2, con o sin etapa de siembra, y eventualmente antes de la adición de una composición de monómeros 3 según la opción definida en la etapa d) aquí más abajo,
- 25 d) en opción, la adición y polimerización de al menos una composición de monómeros 3, idéntica o diferente de las composiciones de monómeros 1 y 2, adicionado antes de la etapa e), y con la fase polimérica correspondiente P3 que representa una tasa en peso que va de 5 a 50% con relación a P1, y con P1 + P3 que representan una tasa de 70 a 90% en peso del total P1 + P2 + P3, y P3 que tiene una Tg3 que no sobrepasa los 30°C, comprendiendo las dichas composiciones de monómero 1 y/o 2 y/o 3 al menos un monómero funcional, preferiblemente con una tasa que va de 0,1 a 30%, más preferiblemente de 0,1 a 20%, e incluso más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso con relación a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, con la condición de que esta tasa no sobrepase el 30% en peso con relación a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3, y/o las dichas composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3 que comprendan al menos un monómero de injerto, tales como el (met)acrilato de alilo o el (met)acrilato de dicitlopentenilo-oxietilo (DCPOEMA), preferiblemente con una tasa que va de 0,01 a 2% en peso con relación a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, con la condición de que esta tasa no sobrepase el 5% en peso con relación a las composiciones de los monómeros 1 y/o 2 y/o 3,
- 30 e) adición de la dicha composición de monómeros 2, con o sin etapa de siembra, y polimerización hasta una tasa de conversión total, pudiendo esta tasa de conversión ser al menos 99% medida por gravimetría (extracto seco en estufa según la forma ISO 3251),
- 35 f) en función de la presencia o no de un monómero reticulante con reactividad latente que necesita un agente correactivo, postadición del dicho agente correactivo después de la polimerización, preferiblemente antes de la neutralización.
- 40
- 45

El tercer objetivo de la invención se relaciona con una composición de dispersiones acuosas de polímero que pueden ser obtenidas por simple mezcla de al menos una dispersión según la invención, con:

- al menos otra dispersión tal como se define precedentemente según la invención, pero que presenta características diferentes, o
- 50 - al menos otra dispersión diferente de la de la invención (fuera del campo de dispersión tales como se definió precedentemente según la invención.

En el segundo caso, cuando la dicha otra dispersión acuosa es diferente de la obtenida según la invención, puede ser escogida entre las dispersiones acuosas con base en resinas y/o polímeros y/o copolímeros de MW < 200000, preferiblemente escogidos entre las resinas alquidos no modificadas o modificadas o tratadas por tratamiento oxidante, tales como las descritas en la Solicitud de Patente WO 2004/069933, los polímeros o copolímeros acrílicos, y comprendidos estireno-acrílico o estireno-anhídrido maléico, o entre las resinas de hidrocarburos, resinas de colofano, poliuretanos termoplásticos o ramificados, poliésteres saturados o insaturados, oligómeros (met)acrílicos multifuncionales, tales como los epoxiacrilatos, uretanos-acrilatos, acrilatos acrilados. Estos polímeros o copolímeros son dispersados con la ayuda de tensoactivos de baja masa o con la ayuda de tensoactivos polimerizados, o en opción con la ayuda de grupos hidrófilos, propios a su estructura, que los hace autodispersibles.

En el segundo caso, en donde la dicha otra dispersión acuosa es diferente de la obtenida según la invención, y que se trata de una resina alquido modificada químicamente, este alquido modificado puede ser escogido entre otros entre los alquidos siliconados, alquidos uretanos, alquidos acrílicos, alquidos estireno-acrílicos o alquidos modificados estireno.

5 En el caso en donde la dicha otra dispersión acuosa diferente de la obtenida según la invención es una dispersión acuosa de resina alquido, tratada mediante tratamiento oxidante (tratamiento en dispersión acuosa), la dicha dispersión acuosa de resina alquido tratada puede resultar de una mezcla de al menos dos dispersiones acuosas de resinas alquido diferentes o de una mezcla de una dispersión alquido con una emulsión de tipo acrílico o estireno-acrílico o vinílico compatible con el dicho alquido, o con una dispersión acuosa de poliuretano, o de otro polímero compatible con la dicha resina alquido no tratada. En el caso de expresiones alquidos no tratadas por vía oxidantes, se puede proveer los mismos tipos de mezclas convenientes para la dicha composición de dispersiones según la invención.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento de preparación de una composición de dispersiones acuosas de polímero tal como se definió precedentemente según la invención, comprendiendo el dicho procedimiento al menos la etapa de simple mezcla de al menos una dispersión tal como se definió según la invención, con otra dispersión acuosa de polímero tal como se define según la invención pero que presenta características diferentes, o con otra dispersión diferente tal como se definió precedentemente según la invención. Este procedimiento presenta la ventaja de que se pueden ajustar los comportamientos del producto final por la simple mezcla de al menos una dispersión tal como se definió precedentemente según la invención.

20 La presente invención cubre así una composición de revestimiento o de tratamiento, en particular para el tratamiento de textil, que comprende al menos una dispersión tal como se definió precedentemente según la invención, o que comprende al menos una composición de dispersiones tal como se definió más arriba según la invención. Una tal composición de revestimiento puede ser una composición de revestimiento de protección y/o de decoración, amueblamiento, artes gráficas, carpintería, que pueden ser seleccionadas entre las pinturas, barniz o lacas, o bien
25 una tal composición puede ser una composición de tratamiento de fibras naturales o fibras de vidrio o fibras sintéticas, opcionalmente bajo forma de no tejidos. Más particularmente, las dispersiones de la invención convienen para pinturas brillantes para madera, interior o exterior, decorativo o industrial.

30 La dispersión tal como se definió según la presente invención, se obtiene según el procedimiento de la invención correspondiente, y la composición de dispersión tal como se definió según la presente invención, u obtenida según el procedimiento de la invención correspondiente, pueden ser utilizadas en estos revestimientos, y más particularmente en los revestimientos para la protección y/o decoración, amueblamiento, artes gráficas y carpintería, que puede también ser utilizada para el tratamiento de fibras naturales o fibras de vidrio o fibras sintéticas. Preferiblemente, los revestimientos para la protección y/o la decoración son revestimientos brillantes o satinados y
35 sustratos convenientes para este tipo de revestimiento que puede ser madera, cartón, metal, plástico, yeso, hormigón, fibrocemento, vidrio.

Finalmente, un último objetivo se relaciona con un sustrato revestido por al menos una capa de dicho revestimiento que resulta de la utilización de al menos una dispersión o una composición de dispersiones, una composición de revestimiento según la presente invención.

40 A título de ilustración de la invención, lo siguientes ejemplos demuestran sin ninguna limitación, los comportamientos de las dispersiones y revestimientos obtenidos.

/// Materias primas

a) Materias primas que entran en la composición de las dispersiones acuosas.

ES 2 383 234 T3

Tabla I

Compuesto	Naturaleza química	Fournisseur
Monómeros		
ABU	Acrilato de butilo (Tg = -54°C)	Arkema
MAM	Metacrilato de metilo (Tg = 105°C)	Arkema
ST	Estireno (Tg = 100°C)	Total
AMA	Ácido metacrílico (Tg = 228°C)	Arkema
Norsocryl® 102	2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etil metacrilato (Tg = 47°C) en solución en MAM (25/75)	Arkema
AM	Acrilamida (Tg = 165°C)	Aldrich
DAA	Diacetona acrilamida (Tg = 77°C)	Aldrich
Metacrilato de alilo	Metacrilato de alilo (Tg = 4°C)	Arkema
Tensoactivos		
Rhodafac RS 610 à 25%	Ester de fosfato de alcohol graso en C ₁₃ etoxilado a 6 OE	Rhodia
Disponil FES 32 à 30%	Sulfato de sodio de alcohol graso en C ₁₂ - C ₁₄ etoxilado a 6 OE	Cognis
Disponil FES 77 à 32%	Sulfato de sodio de alcohol graso en C ₁₂ - C ₁₄ etoxilado a 30 OE	Cognis
Aerosol OT75	Diocil sulfosuccinato de sodio	Cytec
Texapon K12	Lauril sulfato de sodio	Cognis
Disponil A 3065 à 65%	Alcohol graso en C ₁₂ - C ₁₄ etoxilado a 30 OE	Cognis
Agentes de transparencia		
n-ddm	n-dodecilmercaptano	Aldrich
MAA	Ácido mercapto-acético	Aldrich

(continuación)

Compuesto	Naturaleza química	Fournisseur
Iniciadores		
TBHP à 70%	Ter-Butil HidroPeróxido	Arkema
Persulfato de sodio	Persulfato de sodio	Aldrich
Reductores		
SFS	Formaldehido sulfoxilato de sodio	Aldrich
Metabisulfito de sodio	Metabisulfito de sodio	Aldrich
Bruggolite FF6	Sal de sodio de un derivado de ácido sulfínico	Bruggman
Agente correctivo		
AADH	Ácido adípico bis-hidrazida	Aldrich
Base de neutralización		
NH ₄ OH a 20%	Hidróxido de amonio	Aldrich

5 Los valores de los Tg de los polímeros que corresponden a los diferentes monómeros, tomado en consideración para los cálculos de los Tg1 y Tg2 según la relación de Fox, están disponibles en las fichas técnicas provistas o en Polimer Handbook, 4 edición, de J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke.

b) Materias primas que entran en la formulación de las pinturas

Tabla II

Constituyente	Función	Naturaleza química	Proveedor
Acticide MBS	Biocida	Solución acuosa de metilisotiazolina (MIT) y de benzisotiazolinona (BIT)	Thor
Propilenglicol	Solvente	-	Acros
AMP 90	Agente neutralizante	2-amino-2-metil-1-propanol	Angus Chemie
Disperbyk 190	Dispersante	Copolímero bloqueado de alto peso molecular	Byk Chemie

(continuación)

Constituyente	Función	Naturaleza química	Proveedor
Tiona 595	Pigmento	Dióxido de titanio	Millenium
Byk 024	Antiespumante	Mezcla de polisiloxanos en un poliglicol y de partículas hidrófobas	Byk Chemie
Aquaflow NHS 300	Espesante	Poliéter poliactal modificado hidrofóticamente	Hercules Aqualon
Tego Foamex 7447	Antiespumante	Emulsión de un copolímero poliéter siloxano, sin silicio	Degussa
Surfynol MD-20	Antiespumante	Antiespumante no siliconado (tipo tensoactivo Gemini)	Air Products
Amoniaco	Agente neutralizante	-	VWR
Additol VXW 6206	Secante	Combinación de carboxilatos de Cobalto, Litio y Zirconio	Cytec Surface Specialties
Acrisol RM-8 W	Espesante	EspesanteHEUR (Uretano de óxido de etileno modificado hidrofóticamente)	Rohm & Haas
Synaqua 2080	Emulsión alquídica	-	Cray Valley

II// Métodos de prueba

- 5 1- Métodos de pruebas para la evaluación
- a) Coágulo o tasa de granos residuales
- El coágulo o tasa de grano residuales de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 4576:1996.
- b) Tasa de suspensión
- 10 Los depósitos de polímero situados bajo el nivel de la dispersión acuosa retenidos en el ancla, los aumentos de temperatura, las contrapalas o las paredes del reactor son recuperadas, lavadas con agua luego secadas en una estufa ventilada a 105°C hasta peso constante (durante aproximadamente 2 horas).
- c) Extracto en seco (ES)
- El extracto seco de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 3251.
- d) pH
- 15 El pH de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 976.
- e) Viscosidad
- La viscosidad de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 2555.
- f) Tamaño de las partículas
- 20 El tamaño de las partículas se mide por Espectroscopia de Correlación de Fotones (PCS) con la ayuda de un apareamiento N4+ de Beckman Coulter. La muestra se diluye (3 a 5 gotas de emulsión en 50 ml de agua) en una cuba de poliestireno con la ayuda de agua desionizada en un filtro en acetato de celulosa de 0,22 µm. El tamaño de las partículas se mide a una temperatura de 25°C, bajo un ángulo de medida de 90° y con una longitud de onda del láser de 633 nm.
- g) Temperatura mínima de formación de la película (TMF)
- 25 La TMF de las disposiciones acuosas se mide según la norma ISO 2115.

h) Comportamientos mecánicos

Resistencia a la tracción:

Las pruebas de resistencia a la tracción se realizaron en una máquina de tracción MTS 1MH, con una temperatura de 23°C a 50% de humedad relativa (HR), y con una celda de 50 N.

5 La velocidad de la prueba es de 5 mm/min.

Prueba de DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*):

Las pruebas mecánicas se realizaron en un aparato Rheometrics RSAII, en tracción. El barrido de temperatura se hace de -50 a 200°C. La rampa de ascenso en temperaturas de 3°C/min y la frecuencia de 1 Hz.

10 Para obtener las películas, las emulsiones se aplicaron en placas de polipropileno (espesor final de la película: aproximadamente 10 µm), luego secadas durante 7 horas a 23°C y 50% HR. Dos gotas de un agente humectante (Zonyl FSJ) se añadieron a 20 g de emulsión, y la superficie de las placas de polipropileno se pulió ligeramente antes de la formación de la película para evitar cualquier acumulación.

La temperatura de transición termomecánica se define como la temperatura a la cual $\delta = E''/E'$ presenta un máximo, con:

15 E' : módulo elástico,

E'' : módulo viscoso,

$\tan \delta$: factor de pérdida.

2- Métodos de prueba para la evaluación de las formulaciones de pintura

a) Viscosidad

20 La viscosidad de las pinturas se midió con la ayuda de un viscosímetro de alto gradiente de cizallamiento CAP 1000 a 25°C y con 10000 s⁻¹ (según la norma ISO 2884), y con la ayuda de un viscosímetro Brookfield de bajo gradiente de cizallamiento, a 10 rpm (según la norma ISO 2555).

b) pH

El pH de las formulaciones de pintura se midió según la norma ISO 976.

25 c) Brillo

Las medidas se efectuaron con la ayuda de un medidor de brillantez "Micro-TRI-gloss" de BYK Gardner GmbH bajo ángulos de 20°C y 60°, después de 24 horas de secado a 23°C ± 1° y a 50% ± 5% HR, en películas de dispersiones acuosas no formuladas de 150 µm depositadas en cartas Leneta 2A y en películas de pintura de 200 µm depositadas en placas de vidrio, según la norma ISO 2813.

30 d) Colorimetría/opacidad

Las medidas se efectuaron con la ayuda de un espectrocolorímetro Minolta CM-2600d, en películas húmedas de 150 µm de espesor depositadas en cartas Leneta 2A, después de 24 horas de secado a 23°C ± 1°C y a 50% ± 5% HR.

El índice de blancura se define según la norma ASTM E313-96.

35 e) Dureza

La dureza se evaluó con la ayuda de un péndulo de dureza Persoz en películas húmedas de 100 µm aplicadas en placas de vidrio, después de 14 días de secado (a 23°C ± 1°C y a 50% ± 5% HR), según la norma ISO 1522.

f) Resistencia al bloqueo

40 Las pinturas que se van a evaluar se aplican en dos cartas Leneta 2A en un espesor escogido, con la ayuda de un filmógrafo. Estas pinturas se almacenaron en una sala climatizada (a 23°C ± 1°C y a 50% ± 5% HR) durante un tiempo determinado. Las caras pintadas de estas cartas se colocaron a continuación frente a frente entre dos placas de vidrio. El conjunto se presionó por una masa que permitía obtener una presión de 5 g/cm² en toda la superficie de prueba. Las caras pintadas separadas delicadamente tirando las dos cartas, en todas las direcciones.

Los daños causados en las películas de pintura se cuantificaron entonces en una escala que varía de 0 a 8:

Tabla III

0	Ninguna adherencia entre las películas y ningún ruido durante la separación de las cartas
1	Desprendimiento de las películas con un ligero ruido, pero sin alteración de la superficie de prueba
2	Desgarramiento < de 10 puntos en la superficie de prueba
3	Desgarramiento < de 50 puntos en la superficie de prueba
4	Desgarramiento > de 50 puntos en la superficie de prueba
5	Desgarramiento de la superficie < 20% de la superficie de prueba
6	Desgarramiento de la superficie entre 20 y 50% de la superficie de prueba
7	Desgarramiento de la superficie > 50% de la superficie de prueba
8	Desgarramiento total de la superficie de prueba

Los espesores, tiempo de secado y tiempos de contacto escogido son los siguientes:

200 µm húmedo/24 horas de tiempo de secado a 23°C ± 1°C, 50% + 5% HR/24 horas de tiempo de contacto a 23°C ±1°C, 50% ±5% HR.

5 g) Resistencia al agua

Las películas húmedas de 200 µm se aplicaron en placas de vidrio, luego se secaron durante 7 horas en sala climatizada (23°C +/- 1°C y 50% +/- 5% HR).

10 Las gotas de agua se depositaron a continuación durante un tiempo determinado, (15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 8 horas y 24 horas) en una superficie de las películas de pintura, y los daños causados se evaluaron, antes del secado y después de 24 horas de secado, en una escala que varía de 0 a 4:

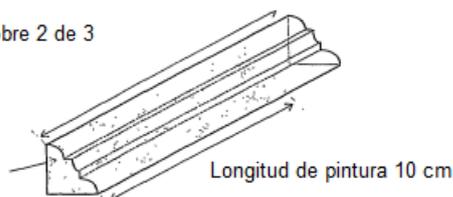
Tabla IV:

0	Destrucción parcial o total de la película de pintura
1	Ampollamiento intenso de la película de pintura
2	Ampollamiento de la película de pintura visible a simple vista ojo
3	Traza a penas visible a simple vista (microampollamiento, inflamamiento, etc...)
4	No alteración de la película de pintura

h) Prueba de flexibilidad (EGC)

15 Dos capas de pintura (secado intercapas 24 horas) se depositaron con un rendimiento de 10 m²/L en un canalón en pino de 12 cm de longitud según el esquema que aquí más abajo.

Aplicación de la pintura sobre 2 de 3 caras y sobre el extremo



Después de una semana de secado en sala climatizada (a 23°C +/- 1°C y 50% +/- 5% RH), las probetas se sometieron a 5 ciclos de gelificación/desgelificación (gelificación: 16 horas de inmersión en agua en un congelador a -20°C/desgelificación: 8 horas en sala climatizada después del retiro del hielo formado bajo el agua corriente).

Los defectos de la superficie (fisuración/ampollamiento) son notados en cada fin de ciclo en una escala que varía de 0 a 10:

Tabla V:

Fisuración		Ampollamiento		
Nota	Densidad	Note	Densidad	Tamaño medio
10	Ninguna fisuración	5	Ninguno	Ningún ampollamiento
8	Ligera	4	< 2 ampollas	< 2 mm
6	Media	3	< 5 ampollas	< 5 mm
4	Pronunciada	2	< 7 ampollas	< 7 mm
2	Severa	1	< 10 ampollas	< 10 mm
0	Total	0	> 10 ampollas	10 mm

- 5 La nota que corresponde al ampollamiento corresponde a la nota de la densidad + la nota del tamaño mediano del ampollamiento.

III// Composición y utilización de las dispersiones acuosas

La preparación de las dispersiones acuosas de polímeros se realiza en un reactor de doble envoltura de 3 L agitado, regulado y equipado de un dispositivo de reflujo.

- 10 Las mezclas de monómeros y las soluciones de catalizadores y reductores se agregaron en continuo, con control de los flujos, mediante bombas dosificadoras.

Ejemplo 1 (según la invención):

La primera mezcla de monómeros 1 corresponde a la fase P1 (cf. Tabla VI).

La segunda mezcla de monómeros 2 corresponde con la fase P2 (cf. Tabla VI).

- 15 Una solución acuosa de iniciador se prepara utilizando 0,568 partes en peso de TBHP.

Una solución acuosa del reductor se prepara utilizando 0,613 partes en peso de SFS.

Dentro de la cuba (PVC), se introduce a 23°C las cantidades descritas en la Tabla VI, luego se calienta a 65°C y se introduce 8,5% en peso de P1, seguido de 8,2% de la solución reductora y de 8,8% de la solución iniciadora (cf. Tabla VI).

- 20 Se deja prepolimerizar aproximadamente 5 minutos, y se introduce el resto de P1 (91,5%), 36% de la solución de reductor y 37,5% de la solución iniciadora en 4,5 horas, manteniéndolo a la misma temperatura.

Terminada la introducción de P1, se introduce 6,3% de la solución de iniciador a los 45 minutos y 8% de la solución de reductor se introduce a la hora, a la misma temperatura.

- 25 Después del control de una compresión efectiva del 98%, 20% de P2 se introducen a los 5 minutos a 60°C. El resto de P2 se introduce a continuación en aproximadamente 1,5 - 2 horas a 60°C, simultáneamente, se introducen igualmente 33,3% de la solución de iniciador y 28,7% de la solución reductora.

Terminada la introducción de P2, 4,1% se vierte la solución de reductor durante 15 minutos a 60°C.

Después de 15 minutos, el resto de la solución de iniciador (14,2%) se introduce en 45 minutos y el resto de la solución reductora (15,1%) en una hora a la misma temperatura para hacer reaccionar los mismos monómeros.

- 30 El producto se neutraliza a continuación en frío a 23°C mediante amoníaco, con un pH final de 8.

El diámetro medio de las partículas es igual a 104 nm.

Para medir el extracto en seco o por vía termogravimétrica, se confirma una tasa de conversión efectiva superior al 98%.

Ejemplo 2 (comparativo):

Con relación al Ejemplo 1: cambio de la naturaleza del tensoactivo con utilización de sulfato de sodio de alcohol graso etoxilado con 6 OE (Disponil FES 32), en el lugar del tensoactivo aniónico fosfatado (Rhodafac RS 610).

El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes del ejemplo 2 (cf. Tabla VI).

5 **Ejemplo 3 (comparativo):**

Con respecto al Ejemplo 1: cambio de la naturaleza del tensoactivo con la utilización de un sulfato de sodio de alcohol graso etoxilado de 30 OE (Disponil FES 77), en lugar del tensoactivo aniónico fosfatado (Rhodafac RS 610).

El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes en el Ejemplo 3 (cf. Tabla VI).

10 Se observa una floculación al final de la polimerización. El producto no es utilizable para una composición de revestimiento.

Ejemplo 4 (comparativo):

Con respecto al Ejemplo 1: cambio de la naturaleza del tensoactivo con utilización de un dioctil sulfonato de sodio (aerosol OT75), en lugar del tensoactivo aniónico fosfatado (Rhodafac RS 610).

15 El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes en el Ejemplo 4 (cf. Tabla VI).

Se observa una floculación al final de la polimerización. El producto no es utilizable para una composición de revestimiento.

Ejemplo 5 (comparativo):

20 Con relación al Ejemplo 1: cambia la naturaleza del tensoactivo con utilización de lauril sulfato de sodio (Texapon K12) en el lugar del tensoactivo aniónico fosfatado (Rhodafac RS 610).

El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes en el Ejemplo 5 (cf. Tabla VI).

Ejemplo 6 (según la invención):

Variación de la relación P1/P2:80/20.

25 El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes en el Ejemplo 6 (cf. Tabla VI).

Ejemplo 7 (comparativo):

Variación de la relación P1/P2:50/50.

30 El mismo procedimiento que el del Ejemplo 1 se utiliza con las cantidades correspondientes en el Ejemplo 7 (cf. Tabla VI).

Ejemplo 8 (según la invención):

Se mezcla la dispersión de Ejemplo 1 con una dispersión de alquido comercial, la Synaqua 2080, en una relación 50/50 en peso.

Ejemplo 9 (según la invención):

35 Se opera en un reactor de 3 L de doble envoltura, agitado, que comprende un refrigerante y un sistema de regulación de la temperatura.

La primera mezcla de monómeros corresponde con la fase P1 (cf. Tabla IX).

La segunda mezcla de monómeros corresponde con la fase P2 (cf. Tabla IX).

La solución acuosa de iniciador a 13% se prepara utilizando 0,532 partes en peso de TBHP.

40 La solución acuosa de reductor al 4% se prepara utilizando 0,564 partes en peso de SFS.

Una prepolimerización (o siembra) se realiza a 65°C dentro de la cuba durante aproximadamente 5 minutos, se

5 introducen las cantidades descritas en la Tabla IX (carga inicial), con aproximadamente 9% de la solución de reductor, y aproximadamente 9% de la solución iniciadora (cf. Tabla IX). A continuación, se introduce el restante P1 con aproximadamente 40% de la solución reductora y aproximadamente 40% de la solución iniciadora durante 4,5 horas, siempre a la misma temperatura. La polimerización se mantiene durante incluso 30 minutos a la misma temperatura, para una tasa de conversión de aproximadamente 97%. La mezcla correspondiente a los monómeros de P2 se agregan a continuación en aproximadamente 1,5 - 2 horas con aproximadamente 36% de la solución iniciadora y 31% de la solución reductora. Al final de la introducción de P2, la temperatura se mantiene a 60°C durante 30 minutos, luego el resto de las soluciones iniciadora y reductora se agregan en aproximadamente 60 - 75 minutos.

10 El producto se neutraliza a continuación a 23°C con amoniacó hasta un pH final de 8 aproximadamente.

La tasa de conversión final es superior al 98%.

El tamaño mediano de las partículas es igual a 105 nm, la TMF < 0°C, la tasa de suspensión es de 0,08% y la tasa de granos es de 40 ppm.

Ejemplo 10 (comparativo):

15 Se reproduce el mismo modo de operación que para el Ejemplo 9, con la excepción de la relación de las fases P1 y P2 (cf. Tabla IX). En consecuencia de esta modificación, la relación monómeros/catalizadores se mantiene idéntica (constante) por ajuste de la cantidad de catalizadores con respecto a la de los monómeros, y el flujo de alimentación se mantiene constante ajustando los tiempos de vertido proporcionalmente en las cantidades utilizadas (alimentadas).

20 El tamaño mediano de las partículas es de 96 nm y la TMF < 0°C, la tasa de suspensión es de 0,8% y la tasa de granos es de 80 ppm.

Ejemplo 11 (comparativo):

25 Se reproduce el mismo modo de operación que para el Ejemplo 9, con la excepción de la modificación de relación de las fases P1 y P2 (cf. Tabla IX). Como consecuencia de esta modificación, la relación monómeros/catalizadores se mantiene idéntica (constante) por ajuste de la cantidad de catalizador con respecto al de los monómeros, y el caudal de alimentación se mantiene constante ajustando los tiempos de vertido proporcionalmente a las cantidades utilizadas (alimentadas).

30 Esta dispersión acuosa se floclula en el transcurso de la segunda etapa de polimerización (aumento del tamaño de las partículas y la presión de bloques de polímeros). Debido a esto, la caracterización y evaluación de esta dispersión no ha podido ser realizada.

Ejemplo 12 (según la invención):

Se opera en un reactor de 10 L con doble envoltura, agitado a 10 giros/min que comprende un refrigerante y un sistema de regulación de la temperatura.

La primera mezcla de monómeros corresponde a la fase P1 (cf. Tabla XI).

35 La segunda mezcla de monómeros corresponde a la fase P2 (cf. Tabla XI).

Se prepara una solución acuosa de persulfato de sodio al 5%.

Se prepara una solución acuosa de TBHP al 13%.

Se prepara una solución acuosa de metabisulfito de sodio al 10%.

Se prepara una solución acuosa de Bruggolite FF6 al 5%.

40 Se introduce a 23°C dentro de la cuba, las cantidades descritas en la Tabla XI. A continuación, se calienta la mezcla hasta una temperatura de 80°C y se introduce en lote 4,4% en peso de P1, luego 55,2% en peso de la solución de persulfato de amonio al 5%.

Después de 7 minutos de espera, se introduce el resto de P1 (95,6% en peso) con 19,2% de la solución de persulfato de sodio a 5% durante 4,5 horas, siempre a la misma temperatura.

45 Una vez terminada la introducción de P1, se agregan 3,2% en peso de la solución de persulfato de sodio durante 45 minutos, siempre a la misma temperatura. El medio de reacción es a continuación enfriado a 65°C.

Después de un control de la tasa de conversión de aproximadamente 98%, a 20% de la mezcla correspondiente a los monómeros P2 y se introducen durante 5 minutos, a una temperatura de 65°C.

Después de 5 minutos de espera, se añade a continuación el resto de P2 durante aproximadamente 1 hora y 45 minutos, a una temperatura de 65°C. Simultáneamente se introducen igualmente en 1 hora 45 minutos, 22,4% en peso de la solución de persulfato de sodio al 5% y la totalidad de la solución de metabisulfito de sodio al 10%.

- 5 Al final de la introducción de P2, el medio de reacción se enfría a una temperatura de 55°C, luego la solución de TBHP a 13% se introduce durante 60 minutos y la solución de Bruggolite FF6 a 5% se introduce durante 75 minutos. Una vez terminadas estas introducciones, el medio de reacción se enfría a una temperatura de 40°C, luego se agrega el AADH.

El producto es a continuación descargado del reactor luego se neutraliza en frío con amoníaco hasta un pH final de 7,5.

- 10 El tamaño medio de las partículas es igual a 140 nm.

Por medida del extracto seco por vía termogravimétrica, se confirma una tasa de conversión efectiva superior al 98%.

La tasa de suspensión es de 0,08% y la tasa de granos es de 130 ppm.

Ejemplo 13 (según la invención):

- 15 Se opera en un reactor de 10 L con doble envoltura, agitado a 10 giros/min, que comprende un refrigerante y un sistema de regulación de la temperatura.

La primera mezcla de monómeros corresponde a la fase P1 (cf. Tabla XI).

La segunda mezcla de monómeros corresponde a la fase P2 (cf. Tabla XI).

Se prepara una solución acuosa de persulfato de sodio al 3%.

- 20 Se prepara una solución acuosa de TBHP al 13%.

Se prepara una solución acuosa de Bruggolite FF6 al 5%.

Se introduce a 23°C dentro de la cuba, las cantidades descritas en la Tabla XI. A continuación, se calienta la mezcla hasta una temperatura de 80°C, y se introduce en lote 4,4% en peso de P1, luego la totalidad de la solución de persulfato de sodio al 3%.

- 25 Después de 7 minutos de espera, se introduce el resto de P1 (95,6% en peso) durante 4,5 horas, siempre a la misma temperatura.

Una vez terminada la introducción de P1, se realiza una cocción térmica a una temperatura de 80°C, durante 45 minutos.

El medio de reacción se enfría a continuación a 65°C.

- 30 Después de un control de la tasa de conversión de aproximadamente 98%, se introduce el 20% de la mezcla correspondiente a los monómeros P2 durante 5 minutos, a una temperatura de 65°C.

Después de 5 minutos de espera, el restante de P2 se agrega a continuación durante aproximadamente 1 hora y 45 minutos, a una temperatura de 65°C. Simultáneamente, se introducen igualmente 50% en peso de la solución de TBHP al 13% y 50% de la solución de Bruggolite FF6 al 5% durante 1 hora y 45 minutos.

- 35 Al final de la introducción de P2, el medio de reacción se enfría a una temperatura de 55°C, y el resto de la solución de TBHP al 13% se introduce durante 60 minutos, y el resto de la solución de Bruggolite FF6 al 5% se introduce durante 75 minutos.

Una vez terminada estas introducciones, el medio de reacción se enfría a una temperatura de 40°C, luego se agrega el AADH.

- 40 El producto es a continuación descargado del reactor luego, neutralizado en frío con amoníaco hasta un pH final de 7,4.

El tamaño medio de las partículas es igual a 130 nm.

Por medida del extracto seco por vía termogravimétrica, se confirma una tasa de conversión efectiva superior al 98%.

- 45 La tasa de suspensión es inferior a 0,01% y la tasa de granos es de 180 ppm.

Tabla VI: Valores expresados en partes en peso con respecto a 100 partes en peso de monómeros puros (los valores se expresan todos en partes de materia seca)

	Ex. 1		Ex. 2		Ex.3		Ex. 4		Ex. 5		Ex. 6		Ex. 7	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
	PDC													
Agua desionizada	60		60		60		60		60		60		60	57
Rhodafac RS 610	0,5										0,5			0,5
Disponil FES 32			0,5											
Disponil FES 77					0,5									
Aerosol OT75							0,5							
Texapon K12									0,5					
	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
Agua desionizada	35		35		35		35		35		35		10,3	11,7
Rhodafac RS 610	1,5										1,5		0,92	0,6
Disponil FES 32			1,5											
Disponil FES 77					1,5									
Aerosol OT75							1,5							
Texapon K12									1,5					
Disponil A 3065	0,6		0,6		0,6		0,6		0,6		0,6		0,37	0,23
ABU	56		56		56		56		56		54,7		34,15	
MAM		13,5		13,5		13,5		13,5		13,5		15		37,5

(continuación)

ST	20,6	2,5	20,5	2,5	20,6	2,5	20,6	2,5	20,6	2,5	20,1	2,7	12,56	6,94
AMA	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	0,97	2,27	0,61	5,56
Norsocryl® 102	4		4		4		4		4		3,9		2,44	
AM	0,4		0,4		0,4		0,4		0,4		0,39		0,24	
n-ddm	0,1		0,1		0,1		0,1		0,1		0,15		0,06	
TBHP	0,568		0,568		0,568		0,568		0,568		0,568		0,568	
SFS	0,613		0,613		0,613		0,613		0,613		0,613		0,613	
NH ₄ OH	0,29		0,29		0,29		0,29		0,29		0,29		0,29	
Agua desionizada	24		24		24		24		24		24		24	
	P1	P2	P1	P2										
Total	82	18	82	18	82	18	82	18	82	18	80	20	50	50
Tg calculado en °C (según relación de Fox)	-21	115	-21	115	-21	115	-21	115	-21	115	-21	114	-21	114

Tabla VII: características

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Coagulo (ppm)	27	210	Floculación durante el Red/Ox	Floculación durante el Red/Ox	65	50	700
Línea suspensión (%)	0,01	0,2			0,01	0,01	0,01
ES (%)	46,2	46,8			46,1	46,3	48,9
pH	8,2	8,1			8,5	8,2	8,1
Viscosidad (mPa.s)	1130	8620			19200	980	6980
Móvil	2	4			6	2	4
Tamaño de partículas (nm)	104	107			77	106	128
TMF (°C)	0	0			0	0	75

Tabla VIII: comportamientos mecánicos

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Prueba DMTA	T α 1 (°C)	3	16	Floculación durante el Red/Ox	Floculación durante el Red/Ox	3	1	Sin formación de película: TMF demasiado elevado
	T α 2 (°C)	102	123			110	113	
	Tan δ 1 Tan	0,35 δ 1 max 0,35	0,22			0,28	0,32 0,28 0,32	
	Tan δ 2 max	0,77	0,87			0,67	0,92	
Resistencia a la tracción	Alargamiento a la ruptura (%)	372	167			216	324	
	Tensión a la ruptura (MPa)	3,9	9,1			4,8	3,8	
	Módulo de Young (MPa)	96	258			164	134	

ES 2 383 234 T3

Tabla IX: Valores expresados en partes en peso con respecto a 100 partes en peso de monómeros puros (se expresan todos los valores en partes de materia seca)

		Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
	P1/P2	82/18	95/5	60/40
Carga inicial	Agua	60	60	60
	Rhodafac RS 610 P1	0,5 6,9	0,5 6,9	0,5 6,9
Siembra	TBHP	0,05	0,05	0,05
	SFS	0,05	0,05	0,05
Alimentación	TBHP	0,21	0,25	0,15
	SFS	0,22	0,26	0,16
P1	Agua	35	40,6	25,6
	Rhodafac RS 610	1,5	1,74	1,1
	Disponil A3065	0,6	0,7	0,4
	ABU	56	64,88	40,98
	ST	20,6	23,86	15,07
	AMA	1	1,16	0,73
	AM	0,4	0,46	0,29
	Norsocryl® 102	4	4,63	2,93
	n- dodecilmercaptano	0,1	0,12	0,07
		Tg Fox P1 (°C) *	-20,6	-20,6
Alimentación	TBHP	0,19	0,02	0,48
	SFS	0,18	0,02	0,44
P2	MAM	13,5	3,75	30
	ST	2,5	0,69	5,56
	AMA	2	0,56	4,44
		Tg Fox P2 (°C) *	114,9	114,9

Tabla X: comportamientos mecánicos

	DMTA				Tracción		
	TMF (°C)	T _α (°C)	tan δ	Módulo elástico E' 23°C (Pa)	Alargamiento a la ruptura (%)	Tensión de la ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Ex. 9 (según la invención) (18% fase dura)	< 0	3 10 8	0,34 0,80	1,55 x 10 ⁸	431	4,6	92
Ex. 10* (comparativo) (5% fase dura)	< 0	9	1,29	3,82 x 10 ⁶	1014	1,1	0,27
Ex. 11** (comparativo) (40% fase dura)	-	-	-	-	-	-	-

* Ex. 10: adhesivo importante, ausencia de resistencia mecánica.

** Ex. 11: inestable floculante en el transcurso de la polimerización (no factible por lo tanto sin posibilidad de evaluación)

Tabla XI: Valores expresados en partes en peso con relación a 100 partes en peso de monómeros puros (todos los valores se expresan en partes de materia seca)

	Ex. 12		Ex. 13	
	PDC		PDC	
Agua desionizada	60		60	
Disponil FES 32	0,9		0,9	
	P1	P2	P1	P2
Agua desionizada	35		35	
Rhodafac RS 610	1		1	
Disponil A3065	0,6		0,6	
ABU	55		54,9	
MAM		13,5	24,5	16
ST	22,6	2,5		
AMA	1	2		2
DAA	3		2	

(continuación)

	Ex. 12		Ex. 13	
	PDC		PDC	
AM	0,4		0,4	
Metacrilato de alilo			0,2	
n-ddm	0,1		0,1	
MAA	0,25		0,25	
Persulfato de sodio	0,45		0,248	
TBHP	0,1		0,15	
Metabisulfito de sodio	0,1			
Bruggolite FF6	0,1		0,15	
AADH	1,24		0,82	
NH ₄ O	0,47		0,376	
Agua desionizada	20,25		20,25	
	P1	P2	P1	P2
Total	82	18	82	18
Tg calculado en °C (según relación de Fox)	-19	115	-19	115

Tabla XII: comportamientos mecánicos

	TMF (°C)	DMTA			Tracción		
		Tα1 Tα2 (°C)	tan δ1 tan δ2	Módulo elástico E' 23°C (Pa)	Alargamiento a la ruptura (%)	Tensión a la ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Ex. 12	0	6 96	0,42 0,76	1,3 x 10 ⁸	233	6,9	56,5
Ex. 13	0	0 95	0,37 0,67	9,4 x 10 ⁷	240	72,2	72,2

5 IV/ Preparación de las formulaciones de pintura a base de dispersiones acuosas.

La evaluación de los comportamientos de las dispersiones acuosas descritas precedentemente se efectúa en películas aplicadas a partir de formulaciones de pinturas brillantes.

Modo de operación de formulación de las pinturas:

Fabricación de la base de barrido:

- 10 Se introduce en un recipiente sucesivamente y bajo agitación el agua y los diferentes constituyentes, a gran velocidad con un dispersor Disperlux modelo 2075, hasta una finura < 10 µm.

Fabricación de la pintura:

Se introduce en un recipiente sucesivamente y bajo agitación, el o los aglomerantes (o la emulsión alquido secante y/o la dispersión acuosa), la base de barrido precedentemente preparada, agua y los diferentes constituyentes.

Composición de las formulaciones:

5

Tabla XIII: composición de las formulaciones de pinturas de los Ejemplos 1 a 6

Contituyente	Función	Partes en peso (%)
Agua	-	4,00
Acticide MBS	Biocida	0,20
Propilen glicol	Solvente	2,00
AMP 90 AMP 90	Agente neutralizante	0,10
Disperbyk 190	Dispersante	0,72
Tiona 595	Pigmento	24,15
Byk 024	Antiespumante	0,15
Dispersión acuosa	-	57,66
Total base de barrido		88,98
Agua	-	8,92
Aquaflow NHS 300	Espesante	1,76
Tego Foamex 7447	Antiespumante	0,20
Amoniaco	Agente neutralizante	Hasta un pH final > 8,5
Total pintura		100

Características de las formulaciones (calculadas gracias al programa de formulación "PV-FORMULA Versión 2 - 3" de Pierre Vergne - Inter Deposit Digital Number: IDDN.FR.001.280022.001.S.P.2001.000.30265):

Concentración en volumen pigmentario: CPV = 19%

10 Extracto seco en peso = 52,3%

Extracto seco en volumen = 40%

Densidad: d = 1,26

Tabla XIV: composición de la formulación de pintura del Ejemplo 8 (emulsión alquido solo)

Constituyente	Función	Partes en peso (%)
Agua	-	5,00
Acticide MBS	Biocida	0,20
Disperbyk 190	Dispersante	0,65
Tiona 595	Pigmento	25,02
Surfynol MD-20	Antiespumante	0,20
Total base de barrido		31,07
Agua	-	5,03
Synaqua 2080	Emulsión alquido	58,95
Additol VXW 6206	Secante	0,45
Aquaflow NHS 300	Espesante	3,02
Acrisol RM-8 W	Espesante	1,48
Total pintura		100

Características de las formulaciones (calculadas gracias al programa de formulación "PV-FORMULA Versión 2 - 3" tal como se describió precedentemente):

Concentración en volumen pigmentario: CPV = 19%

5 Extracto seco en peso = 55,8%

Extracto seco en volumen = 42,9%

Densidad: d = 1,29

Tabla XV: composición de la formulación de pintura del Ejemplo 8 (dispersión del Ejemplo 1 + emulsión alquido)

Constituyente	Función	Partes en peso (%)
Agua	-	5,09
Acticide MBS	Biocida	0,20
Disperbyk 190	Dispersante	0,66
Tiona 595	Pigmento	25,42
Surfynol MD-20	Antiespumante	0,20
Total base de barrido		31,57
Agua	-	5,72
Synaqua 2080	Emulsión alquido	29,95
Additol VXW 6206	Secante	0,22
Dispersión acuosa	-	30,35
Aquaflow NHS 300	Espesante	1,79
Acrisol RM-8 W	Espesante	0,40
Total pintura		100

10 Características de las formulaciones (calculadas gracias al programa de formulación "PV-FORMULA Versión 2 - 3" tal como se describió precedentemente):

ES 2 383 234 T3

Concentración en volumen pigmentario: CPV = 19%

Extracto seco en peso = 55,7%

Extracto seco en volumen = 43%

Densidad: $d = 1,29$

5 VI Comportamiento de las películas en pintura

El espesor de la película de pintura y su modo de aplicación varía según la prueba deseada.

Para cada medida, se refiere con el método de prueba correspondiente al párrafo II/.

Tabla XVI:

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Synaqua 2080	Ex. 8				
VOC (g/L)	sin H ₂ O	62	62	No utilizable	No utilizable	62	62	Sin formación de película: MF demasiado elevado	3	1				
	con H ₂ O	26	26			26	26		1	1				
	Viscosidad Brookfield a 10 rpm (mPa.s)	1 día	5260			7960	12600		9600	3240	7200			
		1 mes a T ambiente	9200			10360	17960		13900	3190	8400			
		1 mes a 50°C	8440			21600	14680		16080	2640	18640			
	Viscosidad CPA 1000 a 25°C a 10000 s ⁻¹ (mPa.s)	1 día	148			177	166		183	291	167			
		1 mes a T ambiente	175			201	194		181	249	170			
		1 mes a 50°C	178			328	285		232	221	201			
	pH	Fin de la fabricación	8,7			8,6				8,8	8,7		6,6	7,2

- 10 Los valores de VOC (g/L) son calculados gracias al programa de formulación "PV-FORMULA Versión 2 - 3" tal como se describió precedentemente.

Tabla XVII: comportamientos de las películas de pintura

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Synaqua 2080	Ex. 8
Brillante a 20°/60°	Dispersión acuosa no formulada	79/89	76/88	No utilizable	No utilizable	80/90	81/90	Sin formación de película: TMF demasiado elevado	92/96	79/90
	Película de pintura	52/82	57/82			48/79	53/82		89/98	63/88
Colorimetría/opacidad	Índice Bi (según la norma ASTM E313-961)	90,8	90,8	No utilizable	No utilizable	91,3	91,2	demasiado elevado	74,9	88,2
	Opacidad (%)	97,4	97,5			97,4	97,3		96,2	97,8
Dureza Persoz (s)	Después de 14 días	49	71	No utilizable	No utilizable	68	65		170	110
Resistencia al bloqueo	Después de 24 h de secado 24 h de contacto	2	3			1	1		8	4
	Resistencia al agua antes de secado/después de 24 h de secado	Después de 15 min	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/3	3/3
Después de 15 min		3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/3	3/3	3/4
Después de 30 min		3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/3	3/3	3/3
Después de 1 h		3/4	2/3	2/4	3/4	2/3	3/4	2/3	3/3	2/3
Después de 2 h		3/3	2/3	1/4	3/4	3/4	3/4	1/3	3/3	1/3
Después de 8 h		2/3	1/3	1/3	3/4	1/3	3/4	1/3	3/3	1/3
Flexibilidad (EGC) fisuración/ampollado	Después de 24 h	1/3	1/3	1/3	3/4	1/3	1/3	2/3	2/3	1/3
	1er ciclo	10/10	8/10	7/10	7/10	7/10	7/10	10/10	10/10	10/10
	5to ciclo	9/10	4/8	4/10	4/10	4/10	6/10	10/10	10/10	9/7

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa de polímero que comprende partículas de polímero estructuradas en núcleo/corteza, susceptible de ser obtenida por polimerización en emulsión de al menos dos composiciones de monómeros 1 y 2, en al menos dos etapas, estando caracterizada la dicha dispersión porque las dichas composiciones de monómeros 1 y 2 producen polímeros P1 y P2 que poseen temperaturas de transición vítrea respectiva Tg1 y Tg2 siendo Tg1 inferior o igual a 30°C y siendo Tg2 superior o igual a 80°C, y variando la diferencia Tg2 - Tg1 de 50 a 200°C, y siendo realizada la dicha polimerización en presencia de al menos un tensoactivo aniónico fosfatado, y presentan:
- 10 a) ya sea únicamente en la fase polímero P1,
b) ya sea en las fases polímero P1 y P2, con la condición en este caso de que la relación en peso:tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado de P2 sea superior a 1,
- 15 la tasa en peso de dicho tensoactivo aniónico fosfatado que va de 0,5 a 5% en peso, con respecto al peso total de monómeros de la dicha dispersión, con la dicha fase P1 que representa una tasa que va a ser 75 a 85% en peso del total de P1 + P2, y P2 que representa una tasa que va de 15 a 25% en peso del total de P1 + P2.
- 20 2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada porque el dicho tensoactivo está presente únicamente en la fase de polímero P1.
3. Dispersión según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el dicho tensoactivo está igualmente presente en la fase de polímero P2, a condición en este caso que la relación en peso: tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado en P2 sea superior a 1, y con una tasa global en peso del dicho tensoactivo con relación al peso total de monómeros de la dicha dispersión que va de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 3% e incluso más preferiblemente de 1 a 3%.
- 25 4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque una composición de monómeros 3 es adicionada y polimerizada entre los compuestos de monómeros 1 y 2.
- 30 5. Dispersión según la reivindicación 4, caracterizada porque la fase polimérica P3, correspondiente a la composición de monómeros 3, representa con relación a P1 una tasa en peso que va de 5 a 50%, y con P1 + P3 que representan una tasa en peso que va de 70 a 90% con respecto al total P1 + P2 + P3, y con P3 que tiene una Tg3 que no sobrepasa los 30°C.
- 35 6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición de monómeros 2 comprende al menos un monómero que tiene una función de agente reticulante interno, con una tasa en peso que va de 0,01 a 5% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, a condición que esta tasa no sobrepase 5% en peso con respecto a la composición de monómeros 2, el dicho monómero posee al menos dos dobles uniones copolimerizables, y siendo escogido entre:
- di(met)acrilatos, o triacrilatos, o
 - polialfílicos.
- 40 7. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3 comprenden al menos un monómero que tiene una función de agente de injerto, con una tasa que va de 0,01 a 2% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, a condición que esta tasa no sobrepase 5% en peso con respecto a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3, escogida entre (met)acrilato de alilo o (met)acrilato de ciclopentenil-oxietilo (DCPOEMA).
- 45 8. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque las dichas composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3 comprenden al menos un monómero funcional con una tasa que va de 0,1 a 20%, preferiblemente 0,1 a 20%, y más particularmente 0,1 a 10% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros de la dicha dispersión, a condición que esta tasa no sobrepase 30% en peso con respecto a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3, siendo seleccionado el dicho monómero funcional entre:
- promotores de adhesión, o
 - monómeros reticulantes con reactividad latente, que pueden ser activados en el momento de la producción de la película o del secado (implicados en una etapa de postreticulación) ya sea solos, ya sea en presencia de una agente correactivo, pudiendo los dichos grupos reaccionar durante una etapa ulterior a la polimerización.
- 50

- 5 9. Dispersión según la reivindicación 8, caracterizada porque el dicho monómero funcional es un monómero reticulante con reactividad latente seleccionada entre: grupos ácido, acetoacetoxi, tal como el portado por el acetoactoxietil(met)acrilato, diacetona, tal como el portado por la diacetona acrilamida, N-heterocíclico, amina, amida, tal como el N-metilolacrilamida, oxazolona, melamina, tal como hexametoximetilmelamina, aziridina, carbodiimida, oxirano, isocianato, triazina, tal como tris(alcoxicarbonilamina)triazina, en el caso en que los grupos funcionales latentes sean utilizados en combinación con un agente correactivo, comprendiendo la dicha dispersión además el dicho agente correactivo.
- 10 10. Dispersión según la reivindicación 9, caracterizada porque el dicho monómero reticulante con reactividad latente es el aceto-acetoxietil(met)acrilato, pudiendo este último ser utilizado en combinación con un monómero funcional acrílico (MFA) como agente correactivo, o la diacetona acrilamida, pudiendo ser utilizada esta última en combinación con el ácido adípico bis-hidracida (AADH) como agente correactivo.
- 15 11. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la dicha composición de monómeros 1 es la composición media ponderal de una composición de semilla, agregada y prepolimerizada en la etapa de siembra y de una composición del resto de los monómeros adicionados y polimerizados después, siendo la dicha composición del resto del monómero idéntica o diferente con respecto a la dicha composición de semilla, y opcionalmente, la dicha composición de monómeros 2 es una composición media ponderal de una composición de semilla añadida y prepolimerizada en etapa de siembra y de una composición del resto de monómeros adicionados y polimerizados después, siendo la dicha composición del resto de monómeros idéntica o diferente con respecto a la dicha composición de semilla.
- 20 12. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el dicho tensoactivo es un fosfato de alcohol graso etoxilado y/o propoxilado.
13. Dispersión según la reivindicación 12, caracterizada porque el dicho alcohol graso es un alcohol con C₆ a C₃₂ preferiblemente de C₉ a C₂₂, yendo el número total de unidades etoxi y/o propoxi de 2 a 30.
- 25 14. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque Tg1 varía de -60 a 30°C, y Tg2 varía de 80 a 180°C.
15. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque las dichas composiciones de monómeros 1 y/o 3 comprenden al menos un agente de transferencia de cadena, preferiblemente escogido entre mercaptanos, con una tasa que va de 0,01 a 1% en peso con respecto al peso total de monómeros de la dicha dispersión.
- 30 16. Procedimiento de preparación de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque comprende al menos dos etapas de polimerización en emulsión de al menos dos composiciones de monómeros 1 y 2, que producen los polímeros P1 y P2 que poseen las Tg respectivas Tg1 y Tg2, tales como Tg1 es inferior o igual a 30°C y Tg2 es superior o igual a 80°C, y la diferencia Tg2 - Tg1 varía de 50 a 200°C, y siendo realizada la dicha polimerización en presencia de al menos un tensoactivo aniónico fosfatado, presenta:
- 35 a) ya sea únicamente en la fase polimérica P1,
- b) ya sea en las fases poliméricas P1 y P2, a condición en este caso de que la relación en peso:tensoactivo aniónico fosfatado en P1/tensoactivo aniónico fosfatado de P2 sea superior a 1,
- 40 la tasa en peso de dicho tensoactivo aniónico fosfatado que va de 0,5 a 5% en peso con respecto al peso total de monómeros de la dicha dispersión, y estando ausente el dicho tensoactivo dentro del reactor o estando presente de manera que la proporción en peso del dicho tensoactivo en la fase acuosa dentro del reactor represente una tasa en peso que va de 0 a 50% del total del dicho tensoactivo en la dispersión.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la dicha polimerización en emulsión comprende al menos las siguientes etapas:
- 45 a) adición dentro del reactor de una composición de semilla, idéntica o diferente a la composición del resto de monómeros de la dicha composición de monómeros 1, representando la dicha semilla de 2 a 15% en peso del total de la dicha composición de monómeros 1, conteniendo ya el dicho interior del reactor el dicho tensoactivo fosfatado en solución acuosa con una tasa en peso que representa 0 - 50% del total del dicho tensoactivo en la dispersión no conteniendo el dicho interior del reactor el dicho tensoactivo fosfatado,
- 50 b) siembra por prepolimerización de la dicha composición de semilla, con obtención de una semilla de partículas de polímero con una tasa de conversión de al menos 60%,

- 5 c) adición continua del resto de monómeros de la dicha composición de monómeros 1, pudiendo este resto de monómeros tener una composición idéntica o diferente de la de la semilla, y comprendiendo este resto de monómeros el resto del dicho tensoactivo fosfatado, si el dicho tensoactivo está presente únicamente en fase P1 u opcionalmente comprende una parte del resto del dicho tensoactivo fosfatado si el dicho tensoactivo está presente en las dos fases P1 y P2 y polimerización hasta una tasa de conversión de al menos 95% antes de la adición de la composición de monómeros 2, con o sin etapa de siembra, y eventualmente antes de la adición de una composición de monómeros 3 según la opción definida en la etapa d) aquí más adelante,
- 10 d) opcionalmente, la adición y polimerización de al menos una composición de monómeros 3, idéntica o diferente de las composiciones de monómeros 1 y 2, adicionado antes de la etapa e), y representando la fase polimérica correspondiente P3 una tasa en peso que va de 5 a 50% con relación a P1, y con P1 + P3 que representan una tasa de 70 a 90% en peso del total P1 + P2 + P3, y P3 que tiene una Tg3 que no sobrepasa los 30°C, comprendiendo las dichas composiciones de monómero 1 y/o 2 y/o 3 al menos un monómero funcional, a condición de que esta tasa no sobrepase 30% en peso con respecto a las composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3, y/o comprendiendo las dichas composiciones de monómeros 1 y/o 2 y/o 3 al menos un monómero de injerto, a condición de que esta tasa no sobrepase 5% en peso con respecto a las composiciones de los monómeros 1 y/o 2 y/o 3,
- 15 e) adición de la dicha composición de monómeros 2, con o sin etapa de siembra, y polimerización hasta una tasa de conversión total,
- 20 f) en función de la presencia o no de un monómero reticulante con reactividad latente que necesita un agente correactivo, adición del dicho agente correactivo después de la polimerización.
- 25 18. Composición de dispersiones acuosas de polímero caracterizada porque se obtiene por simple mezcla de al menos una dispersión tal como se define una de las reivindicaciones 1 a 15, u obtenida por un procedimiento tal como se define según la reivindicación 16 ó 17, con:
- al menos otra dispersión tal como se define una de las reivindicaciones 1 a 15, u obtenida por un procedimiento tal como se define según la reivindicación 16 ó 17, pero presentando características diferentes o,
 - al menos otra dispersión diferente de la definida según una de las reivindicaciones 1 a 15 u obtenida por un procedimiento tal como se define según la reivindicación 16 ó 17.
- 30 19. Composición de revestimiento o de tratamiento caracterizada porque comprende al menos una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, u obtenida por un procedimiento tal como se define según la reivindicación 16 ó 17, o porque comprende al menos una composición de dispersión tal como se define según la reivindicación 18.
- 35 20. Utilización de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, u obtenida por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 16 ó 17, o de una composición de dispersión tal como se define una de las reivindicaciones 18 ó 19, caracterizada porque se trata de una utilización en los revestimientos o tratamiento de fibras naturales o fibras de vidrio o fibras sintéticas.
- 40 21. Revestimiento caracterizado porque es obtenido por la utilización de al menos una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, o de una composición de dispersiones tal como se define según la reivindicación 18, o de una composición de revestimiento tal como se define según la reivindicación 19.
22. Substrato revestido caracterizado porque está revestido por al menos una capa de un revestimiento tal como se define según la reivindicación 21.