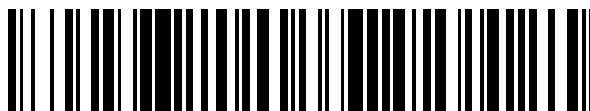


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 405**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2012 E 12712685 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2697267**

54 Título: **Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de polímero de vinilo**

30 Prioridad:

11.04.2011 EP 11161907

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

12.02.2016

73 Titular/es:

NUPLEX RESINS B.V. (100.0%)

Synthesebaan 1

4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

MESTACH, DIRK EMIEL PAULA;

HEUTS, MART y

ADOLPHS, ROB

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 559 405 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

Procedimiento para preparar dispersiones acuosas de polímero de vinilo

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere en general a un procedimiento para producir dispersiones acuosas de polímero de vinilo que tienen buenas propiedades de formación de película a baja temperatura, a las dispersiones de polímero que pueden obtenerse mediante el procedimiento y a composiciones de recubrimiento preparadas con dichas dispersiones de polímero.

Antecedentes de la invención

La legislación medioambiental sobre el uso y la emisión de componentes orgánicos volátiles (COV) está provocando un cambio desde recubrimientos a base de disolvente convencionales a recubrimientos a base de agua. Aunque la calidad de los recubrimientos a base de agua disponibles actualmente está acercándose a la de los recubrimientos a base de disolvente, existen todavía algunos inconvenientes significativos. La diferencia de calidad más importante es perceptible en recubrimientos no pigmentados a base de agua que se usan en capas transparentes, tintes y barnices sobre una variedad de diferentes sustratos. Debido al hecho de que la mayoría de los recubrimientos a base de agua comprenden aglutinantes a base de agua que se componen de partículas de polímero dispersadas, el recubrimiento húmedo será opaco o lechoso de modo que carece de la claridad en bote (*in-can clarity*, ICC) asociada con los recubrimientos a base de disolvente. Esta propiedad se describe de la mejor manera como la capacidad de la luz visible para pasar a través de la dispersión de polímero. Cuanta menos luz se absorba y disperse por la dispersión de polímero de vinilo, mejor será la ICC. La ICC se caracteriza mediante la medición del valor de transparencia tal como se describe más adelante.

Tras la aplicación del recubrimiento, la capa de recubrimiento húmedo tendrá un aspecto de blanco a azulado que desaparecerá lentamente con el secado. En muchos casos, el recubrimiento a base de agua seco también tendrá un nivel de transparencia inferior en comparación con un recubrimiento a base de disolvente. En varias aplicaciones tales como recubrimientos de madera transparentes, estos efectos son altamente indeseables de modo que hay la necesidad de recubrimientos a base de agua que tengan una claridad de recubrimiento en húmedo y en seco mejorada. Uno de los motivos de la mala claridad de la película seca es la coalescencia o formación de película insuficiente. Con el fin de promover la coalescencia, los recubrimientos a base de agua contienen todavía cantidades significativas de COV para reducir la temperatura mínima de formación de película (TMFP) de la dispersión de polímero.

Cuando se requiere que un recubrimiento a base de agua tenga buena dureza, resistencia al bloqueo y a la impresión, la dispersión de polímero debe tener una temperatura de transición vítrea (Tg) muy por encima de la temperatura ambiental. En particular, para tales polímeros de alta Tg, el nivel de COV requerido para garantizar que tiene lugar una formación de película apropiada a temperaturas ambientales o inferiores, será demasiado alto como para cumplir con el nivel máximo actual permitido por la legislación. Por tanto, la reducción de la TMFP ya no puede depender únicamente del efecto plastificante de disolventes orgánicos.

Se han desarrollado varios enfoques para lograr la reducción de TMFP a temperaturas ambientales o inferiores diseñando la morfología de las partículas de polímero dispersadas en dispersiones de polímeros de vinilo. Se comentan ejemplos de tales enfoques por Heuts *et al.* en "Influence of morphology on the film formation of acrylic dispersions" ACS Symposium Series (1996), 648 (Film Formation in Waterborne Coatings), 271-285, en donde se describen combinaciones de fracciones de polímero duras y blandas como combinaciones o en polimerización secuencial. Sin embargo, tener una cantidad significativa de polímero de baja Tg presente en la composición de polímero tendrá una influencia negativa sobre las propiedades de recubrimiento tales como resistencia química, dureza y resistencia al bloqueo.

El documento EP0758364 (documento WO95-29963, Overbeek *et al.*) describe una composición acuosa que tiene un compromiso optimizado de por un lado propiedades de formación de película y por otro lado propiedades de recubrimiento, en particular dureza Koenig. La composición comprende un polímero de primera fase hidrófilo de bajo peso molecular (oligómero). Una desventaja del procedimiento usado es el hecho de que el oligómero tiene que disolverse por la adición de una base antes de la polimerización del polímero de segunda fase. La disolución alcalina del oligómero actúa como dispersante polimérico estabilizando el polímero de segunda fase. El oligómero está dotado de grupos reticulables para reducir la sensibilidad al agua en el recubrimiento resultante provocada por el oligómero hidrófilo de bajo peso molecular. Además, inevitablemente, el pH de la dispersión de polímero final será alcalino, lo que a menudo no es deseable, por ejemplo cuando se usa en recubrimientos para sustratos sensibles a álcalis tales como roble. Además, el peso molecular del oligómero debe ser relativamente bajo para impedir que la viscosidad de la disolución alcalina se vuelva demasiado alta o que la acción dispersante del polímero de primera fase solubilizado se pierda dando como resultado la formación de un producto con una distribución de tamaño de partícula amplia, que carece de transparencia y formación sustancial de coágulo. Los componentes hidrófilos de bajo peso molecular son una desventaja para las propiedades de recubrimiento resultantes.

El documento EP 1008 635 B1 (Bardman *et al.*) describe un polímero de núcleo-corteza en el que un primer polímero contiene desde el 0,5% hasta el 7%, preferiblemente desde el 1% hasta el 5%, de un monómero iónico copolimerizado monoetilénicamente insaturado, basándose en el peso del primer polímero. Se polimeriza un segundo polímero en presencia del primer polímero. En este segundo polímero, tiene que estar presente en la segunda fase del 0,25% al 6% (basándose en el peso de dicho segundo polímero) de monómero copolimerizado multietilénicamente insaturado. Esta patente usa una precarga de reactor con una baja concentración de sales inorgánicas, pero no menciona el tipo de tensioactivo necesario para obtener la combinación de propiedades deseable. Aunque se menciona un tamaño de partícula de desde 30 hasta 500 nm, todos los ejemplos tienen tamaños de partícula por encima de 90 nm, de modo que las dispersiones no tienen la claridad en bote requerida. Se menciona el uso de agentes de transferencia de cadena, pero la patente no dice nada sobre el intervalo de peso molecular necesario para tener un buen equilibrio entre temperatura mínima de formación de película y dureza.

Sumario de la invención

El problema de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un polímero de vinilo y proporcionar una dispersión acuosa que pueda obtenerse mediante dicho procedimiento, dispersión que tenga buenas propiedades de formación de película por un lado y buenas propiedades de recubrimiento por otro lado y que no tenga una o más de las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica anterior.

La invención también proporciona un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento y el uso de la dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase para la fabricación de una composición de recubrimiento tal como se expone en las reivindicaciones.

Según la invención, este problema se ha solucionado proporcionando un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de partículas de polímero de vinilo multifase hidroplastificable que comprende,

(1) una primera etapa de polimerización que comprende

(1a) preparar una emulsión (1A) en agua de una primera mezcla de monómeros (1a1), un tensioactivo (1a2) y una sal inorgánica soluble en agua (1a3),

en el que la primera mezcla de monómeros (1a1) comprende

1) monómeros con funcionalidades de ácido carboxílico,

2) monómeros de reticulación opcionales distintos de 1

3) monómeros de vinilo distintos de 1) y 2) y

4) agentes de transferencia de cadena opcionales, 5

en el que el tensioactivo (1a2) es un tensioactivo aniónico basado en azufre que contiene menos del 50% en peso de óxido de etileno y en el que el contenido en sal inorgánica soluble en agua (1a3) al comienzo de la polimerización (1b) es de entre 0,01 y 3 g/kg de agua,

(1b) polimerizar en emulsión la emulsión 1A obtenida formando una primera dispersión de partículas de polímero de primera fase hidroplastificable (1B) teniendo dicho polímero de primera fase una Tg de desde 10 hasta 125°C,

en el que la primera dispersión de partículas (1B) tiene un tamaño de partícula por debajo de 50 nm (media promedio Z tal como se mide mediante dispersión dinámica de luz).

(2) una segunda etapa de polimerización que comprende

(2a) añadir a la dispersión 1B una segunda mezcla de monómeros (2a1) que comprende

1) monómeros elegidos del mismo grupo que en la primera mezcla de monómeros (1a1)

2) monómeros opcionales (2a2) que comprenden 2 o más grupos etilénicamente insaturados para la reticulación previa, preferiblemente en una cantidad inferior al 2% en peso,

en el que están presentes monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico en la segunda mezcla de monómeros en una cantidad tal que el índice de acidez del segundo polímero resultante es inferior a 23 KOH/g y

en el que la cantidad de mezcla de monómeros (2a1) es de entre el 10 y el 90% en peso del peso total de mezclas de monómeros (1a1) más (2a1)

(2b) polimerizar la segunda mezcla de monómeros (2a1) para formar un polímero de segunda fase en la primera dispersión de partículas (1B) para formar una dispersión de partículas multifase (2B), dispersión dinámica de luz).

(3) Opcionalmente hidroplastificar la dispersión de partículas multifase (2B) mediante la adición de una base, preferiblemente una base volátil, a un pH de entre 6,5 y 10.

(4) Opcionalmente añadir un agente de reticulación separado para la reacción con monómeros de reticulación en mezclas de monómeros (1a1) o (2a1) o con grupos insaturados (2a2).

En las condiciones especificadas en el procedimiento según la invención, se obtienen un tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula bien definidos en la primera dispersión de polímero, normalmente por debajo de 80 nm pero incluso por debajo de 50 nm (expresado como media promedio Z tal como se mide mediante espectroscopía de correlación fotónica), partículas que luego pueden hacerse crecer en la segunda etapa de polimerización hasta el tamaño de partícula final deseado. La dispersión de polímero 2B resultante tiene buena estabilidad, un pequeño tamaño de partícula y muy buena claridad en bote incluso a contenidos en sólidos relativamente altos.

Se indica que en la segunda etapa de polimerización, la segunda mezcla de monómeros se añade a la dispersión 1B que comprende el primer polímero hidroplastificable y se polimeriza. Esto implica que en la segunda etapa de polimerización, el polímero de primera fase aún no está hidroplastificado, es decir no está neutralizado antes de la polimerización de segunda fase. El pH durante la polimerización de segunda fase es bajo por tanto; normalmente de menos de 7, preferiblemente inferior a 6,5, más preferiblemente inferior a 6. La dispersión de polímero de vinilo puede estar pero no es necesario que esté hidroplastificada mediante la adición de una base al final del procedimiento de polimerización. Tras la etapa de neutralización 3, el pH es de 7 a 10, preferiblemente 7 - 9. Una ventaja de la invención es que permite formular la dispersión acuosa para dar una composición de recubrimiento mezclando aditivos de recubrimiento a viscosidad inferior antes de la hidroplastificación. Una ventaja adicional de la composición de recubrimiento que no se ha neutralizado (completamente) y tiene un pH de menos de 8, 7,5 o incluso menos de 7 es que puede usarse ventajosamente sobre sustratos que son sensibles a pH alto, como por ejemplo determinados sustratos de madera.

Normalmente, en la etapa de polimerización (2b), las partículas multifase en la dispersión de partículas multifase (2B) tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 80 nm y preferiblemente un valor de transparencia de al menos 35 a un contenido en sólidos de al menos el 35% en peso. El valor de transparencia queda definido tal como se mide usando un instrumento LICO 200 tal como se describe en más detalle más adelante. El contenido en sólidos en este caso y posteriormente en el presente documento (a menos que se especifique de manera diferente) es el peso de no volátiles secos de los componentes de polímero especificados anteriormente tal como se determina mediante la norma ISO 3251.

Se indica que los documentos EP338486 y US 4.894.397 (Morgan *et al.*) describen un procedimiento de polimerización en emulsión en el que se prepara en la primera fase un polímero hidrófilo de bajo peso molecular y en el que se forma en la segunda fase un segundo polímero hidrófobo en el polímero de primera fase seguido por la adición de una base produciendo así una emulsión de núcleo-corteza inversa. Sin embargo, el documento no dice nada sobre la obtención de buenas propiedades de formación de película al tiempo que se conservan buenas propiedades de recubrimiento. Además, no se describe cómo lograr un buen control del tamaño de partícula y las dispersiones de polímero obtenidas tienen un bajo contenido en sólidos y/o una falta de transparencia. Los ejemplos comparativos muestran que el procedimiento según Morgan da como resultado dispersiones de polímero que tienen un tamaño de partícula significativamente mayor que las dispersiones de la invención, dando como resultado una claridad en bote inferior y peores propiedades de formación de película.

Además, el documento EP1008635 describe un polímero de emulsión acuosa multifase adecuado para su uso en recubrimientos resistentes a la acumulación de suciedad que comprende (i) un primer polímero que comprende al menos un monómero no iónico copolimerizado monoetilénicamente insaturado, desde el 0,5% hasta el 7% de un monómero iónico copolimerizado monoetilénicamente insaturado, basándose en el peso de dicho primer polímero, y desde el 0% hasta el 1,0%, basándose en el peso de dicho primer polímero, de un monómero copolimerizado multietilénicamente insaturado, teniendo dicho primer polímero una Tg de 15°C a 105°C; y (ii) un segundo polímero que comprende al menos un monómero no iónico copolimerizado monoetilénicamente insaturado, desde el 0% hasta el 2% de un monómero iónico copolimerizado monoetilénicamente insaturado, y desde el 0,25% hasta el 6%, basándose en el peso de dicho segundo polímero, de un monómero copolimerizado multietilénicamente insaturado, teniendo dicho segundo polímero una Tg de -55°C a 30°C, teniendo dicho segundo polímero una composición diferente que dicho primer polímero, y siendo dicho segundo polímero desde el 25% hasta el 75% del peso total de dicho primer polímero y dicho segundo polímero, basándose en pesos de polímero seco. El documento no describe requisitos específicos para el tensioactivo o el contenido en sal al comienzo de la polimerización y la polimerización se lleva a cabo para producir un tamaño de partícula grande que proporcionará una baja transparencia de la

emulsión (opacidad).

Descripción detallada de la invención

En la primera etapa de polimerización, la mezcla de monómeros (1a1), el tensioactivo aniónico basado en azufre especificado (1a2) y preferiblemente también un iniciador se mezclan en agua para preparar una emulsión (1A) en la que la sal inorgánica soluble en agua (1a3) está presente en una cantidad baja especificada (1a1). En principio, los componentes en la emulsión 1A pueden mezclarse en cualquiera de varios órdenes diferentes conocidos en la técnica antes de la etapa de polimerización 1b. Los monómeros en la mezcla de monómeros pueden proporcionarse premezclados o por separado, continuos o en una o más porciones, antes, durante o después de la carga de agua, tensioactivo, iniciador y antes, durante o después del calentamiento hasta la temperatura de reacción.

Sin embargo, en una realización preferida, se carga un reactor de polimerización en emulsión con agua y un tensioactivo aniónico basado en azufre. La precarga de agua y tensioactivo se calienta hasta la temperatura de reacción. Pueden llevarse a cabo reacciones de polimerización en emulsión a lo largo de un amplio intervalo de temperatura; por ejemplo entre 50 y 120°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, pero con el fin de tener una conversión suficientemente rápida de monómero en polímero se selecciona preferiblemente una temperatura de entre 70 y 95°C cuando la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. Se añade normalmente un iniciador de radicales libres al reactor para comenzar la polimerización, preferiblemente cuando el contenido del reactor ha alcanzado la temperatura de reacción deseada. Estas condiciones de polimerización generales se aplican a la etapa de polimerización primera y segunda.

Los tensioactivos basados en azufre adecuados (1a2) incluyen, pero no se limitan a, las sales de sulfatos y sulfonatos de alquiletoxilato, sulfatos y sulfonatos de alquilfenoletoxilato, alquilsulfatos y sulfonatos, sulfonatos, sulfosuccinatos de alquilarilo, y mezclas de los mismos. Además de los tipos convencionales de tensioactivos, también tensioactivos basados en azufre que contienen óxido de etileno en una cantidad inferior al 50% en peso, preferiblemente inferior al 40% en peso y mayor del 5% en peso (% en peso en relación con el peso de tensioactivo total) y preferiblemente que tienen un enlace etilénicamente insaturado que puede participar en una polimerización por radicales libres (los denominados tensioactivos reactivos). Estos tensioactivos pueden usarse o bien como el único emulsionante o bien en combinación con tensioactivos convencionales. La cantidad de tensioactivo preferiblemente está por debajo del 5, más preferiblemente por debajo del 3 y lo más preferiblemente por debajo del 2% en peso en relación con la cantidad total de monómeros de primera fase (1a1).

Al comienzo de la primera etapa de polimerización (1b) la concentración de sal inorgánica soluble en agua total debe ser menor de 3 gramos por 1000 gramos de agua en el reactor, más preferiblemente menor de 2,5, más preferiblemente menor de 2,0 y lo más preferiblemente menor de 1,5 g/kg de agua. Se encontró que una baja cantidad de sales inorgánicas solubles en agua en combinación con el tensioactivo aniónico basado en azufre especificado es esencial en el logro de un bajo tamaño de partícula en la primera etapa de polimerización. Las sales inorgánicas solubles en agua incluyen sales presentes en el agua que se usa, sales que están presentes como impurezas en el tensioactivo que se usa (pero sin incluir las propias sales de tensioactivo orgánicas), las sales del sistema de iniciación de radicales libres o sales de tampón. Lo que es relevante es el contenido en sal inorgánica total que está presente en el sistema de reacción al comienzo de la nucleación de la reacción de polimerización, de modo que si los monómeros se añaden como emulsión de monómeros preemulsionada que contiene sales inorgánicas solubles en agua, estas sales también son relevantes y deben incluirse. Sal inorgánica se define en este contexto como un compuesto químico que consiste en un conjunto de cationes y aniones excluyendo electrolitos coloidales tal como se define en el IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (el "Gold Book" compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook). Se excluyen sales orgánicas (electrolitos coloidales) tales como tensioactivos iónicos o catiónicos ya que estos contienen un resto orgánico y forman micelas.

Los ejemplos de sales inorgánicas solubles en agua en el contexto de la solicitud son por tanto: cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (Na₂SO₄), pudiendo estar presentes ambos como impurezas en tensioactivos sulfatados, persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈), persulfato de potasio (K₂S₂O₈), persulfato de sodio (Na₂S₂O₈), bisulfito de sodio (NaHSO₃), hidrosulfito de sodio (Na₂S₂O₄), estas sales pueden formar parte de un sistema de iniciación de radicales libres. En el cálculo de la cantidad de sal inorgánica soluble en agua, no se incluye la materia iónica activa del tensioactivo aunque la cantidad sí incluye las sales inorgánicas contenidas en el tensioactivo tal como se suministra, la sal inorgánica presente en el agua usada, el iniciador de radicales libres y cualquier otra sal inorgánica añadida a la carga inicial. La concentración de sal inorgánica máxima puede calcularse a partir de la especificación de los materiales de partida usados proporcionados por el proveedor. Preferiblemente, el agua usada en la preparación de la dispersión acuosa de polímero tiene un bajo contenido en sal inorgánica soluble en agua. Por tanto, preferiblemente, el agua es agua desionizada o desmineralizada que tiene una conductividad por debajo de 20 µS/m según la norma ISO 5687. Los métodos usados comúnmente para determinar las concentraciones de sal inorgánica soluble en agua en disolución acuosa incluyen mediciones de conductividad o el uso de electrodos selectivos de iones. El requisito de concentración de sal máxima puede determinarse por ejemplo con conductividad eléctrica usando una curva de calibración preparada previamente de la conductividad de cantidades variables de sales en la mezcla.

La mezcla de monómeros (1a1) comprende preferiblemente y consiste más preferiblemente en el 1-45, preferiblemente el 2,5 - 40, más preferiblemente el 5 - 35, lo más preferiblemente el 7,5 - 30% en peso de monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico, el 0-20, preferiblemente el 1 - 15, más preferiblemente el 3 - 10, lo más preferiblemente el 5 - 10% en peso de monómeros de reticulación distintos de los mencionados en i), el 98,5-50, preferiblemente el 90 - 50, más preferiblemente el 85 - 60, lo más preferiblemente el 80 - 70% en peso de monómeros de vinilo distintos de los mencionados en i) y ii) y opcionalmente agentes de transferencia de cadena. Los porcentajes en peso son en relación con el peso total de monómeros en la primera mezcla de monómeros). La cantidad de monómeros con funcionalidad de ácido introducidos en la primera mezcla de monómeros 1a1 es tal que el índice de acidez del primer polímero resultante será de más de 23 mg de KOH/g, preferiblemente más de 35 mg de KOH/g, más preferiblemente más de 45 mg de KOH/g y lo más preferiblemente más de 55 mg de KOH/g. Preferiblemente el índice de acidez está por debajo de 150, más preferiblemente por debajo de 125 y también pueden obtenerse buenos resultados a índices de acidez por debajo de 100 o por debajo de 75 mg de KOH/g. Los índices de acidez se facilitan para el polímero sólido y se calculan a partir de la composición de monómeros. Un copolímero obtenido mediante la polimerización de una mezcla de monómeros que consiste en 50 partes de metacrilato de metilo, 40 partes de acrilato de butilo y 10 partes de ácido metacrílico tendrá 0,001161 moles de ácido carboxílico por gramo de polímero sólido. La multiplicación de este valor por 56,100 dará el índice de acidez expresado en mg de KOH/gramo de polímero sólido, así en este caso 65,2 mg de KOH/g. El índice de acidez también puede determinarse experimentalmente según la norma DIN EN ISO 2114.

Los monómeros pueden alimentarse puros o emulsionados usando agua y tensioactivo adicionales. Debe tenerse cuidado de que el pH del sistema de polimerización permanezca ácido durante la polimerización de primera fase, preferiblemente por debajo de un valor de 6. El polímero de primera fase se compone de monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente ésteres de ácido acrílico y metacrílico tales como (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de ciclohexilo, o un compuesto etilénicamente insaturado tal como estireno, por ejemplo, estireno normal o estirenos sustituidos, por ejemplo α -metilestireno o t-butilestireno; viniltolueno; dienos tales como 1,3-butadieno o isopreno, o mezclas de los mismos. También pueden usarse ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, alcanato de vinilo o sus derivados o mezclas de los mismos en la composición de monómeros. También pueden usarse nitrilos, tales como (met)acrilonitrilo.

La composición de monómeros también contiene monómeros insaturados con funcionalidad carboxílica. Opcionalmente, los grupos ácido están latentes como, por ejemplo, en anhídrido maleico, en donde la funcionalidad de ácido está presente en forma de un grupo anhídrido. Preferiblemente, se usan monómeros tales como ácido (met)acrílico. Otros posibles monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico son ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, o los anhídridos de los mismos. Además de monómeros que tienen funcionalidad de ácido carboxílico, también pueden estar presentes monómeros que presentan un grupo funcional de ácido adicional distinto del carboxílico en la composición de monómeros, tales como ácido etilmetacrilato-2-sulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

Otros monómeros que presentan un grupo funcional adicional distinto del ácido también pueden estar presentes en la composición de monómeros. Ejemplos de tales monómeros son monómeros con funcionalidad de hidroxilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, derivados de (met)acrilamida tales como N-metilol(met)acrilamida y diacetonaacrilamida. También los aductos de monómeros con funcionalidad de hidroxilo con óxido de etileno o propileno pueden estar presentes en la composición de monómeros. También pueden estar presentes monómeros de vinilo que presentan un grupo funcional de acetoacetoxilo en la composición de monómeros. Ejemplos de tales monómeros de vinilo son metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxi(metil)etilo, acrilato de acetoacetoxipropilo, acetoacetato de alilo, (met)acrilato de acetoacetamidoetilo y acrilato de acetoacetoxibutilo. Preferiblemente, el polímero de primera fase es un copolímero de ácido (met)acrílico y otros (co)monómeros, por ejemplo, ésteres (met)acrílicos y/o derivados de (met)acrilamida. Preferiblemente, el polímero de primera fase contiene grupos con funcionalidad de carbonilo. Como resultado, tendrá lugar reticulación covalente con el primer polímero hidrófilo así como con el polímero insoluble en agua. Preferiblemente, los grupos con funcionalidad de carbonilo se introducen en el primer polímero hidrófilo mediante diacetonaacrilamida.

Una ventaja distinta del procedimiento según la invención con respecto a los métodos de la técnica anterior que usan polímeros de primera fase solubles en agua es que el peso molecular promediado en número (tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel; CPG) del polímero de primera fase puede ser relativamente alto. El procedimiento de la técnica anterior puede usar polímeros de primera fase que tienen un peso molecular de hasta 10000, pero ya se manifiestan problemas de viscosidad a un peso molecular significativamente inferior, por ejemplo por encima de 7000 g/mol. El peso molecular promedio en número del polímero de primera fase 1B generalmente puede ser de entre 750 y 100000, preferiblemente entre 2500 y 75000 y lo más preferiblemente entre 5000 y 75000 g/mol. La invención permite usar pesos moleculares superiores que son útiles para algunas aplicaciones, en particular más de 7000, 8000, 9000, 10000 o incluso 20000 g/mol. Una ventaja perceptible es que mejora la interacción de una dispersión con un primer polímero de alto peso molecular con espesantes asociativos. Los expertos en la técnica conocen bien métodos para influir en el peso molecular en polimerización en emulsión

para lograr el peso molecular promedio en número deseado y se describen por ejemplo en "Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach" de Bob Gilbert, 245-291, Academic Press, 1995.

En una realización preferida, se usa un agente de transferencia de cadena para reducir el peso molecular en la polimerización. Agentes de transferencia de cadena a modo de ejemplo son butilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de 2-etilhexilo, n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, mercaptopropionato de n-butilo, mercaptoetanol, octilmercaptano, isodecilmercaptano, octadecilmercaptano, ácido mercaptoacético, mercaptopropionato de alilo, mercaptoacetato de alilo, mercaptopropionato de crotilo, mercaptoacetato de crotilo. Otros agentes de transferencia de cadena no basados en azufre incluyen hidrocarburos halogenados o agentes de transferencia de cadena catalíticos tales como quelatos de cobalto tales como los usados en N. S. Enikolopyan *et al*, J. Polym. Chem. Ed, Vol 19, 879 (1981). También pueden usarse dímero de alfa-metilestireno u oligómeros de dímero de alfa-metilestireno tal como se explica en los documentos US 2007/0043156 A1 y US 6.872.789. Aún otro método para sintetizar polímero con un peso molecular bien definido es el uso de diarileteno. El uso de diarileteno se describe en detalle en W. Bremser *et al*, Prog. Org. Coatings, 45, (2002), 95 y los documentos JP 3135151, DE 10029802 y US 2002/0013414. Un diarileteno usado comúnmente incluye difenileteno.

Puede lograrse una mejora significativa en las propiedades de formación de película porque la dispersión de primera fase contiene un polímero con una alta temperatura de transición vítrea (Tg). Este polímero puede plastificarse con agua ajustando el pH de la dispersión de polímero tras la polimerización del polímero de segunda fase. La neutralización de los grupos ácido contenidos en el polímero de primera fase provocará que se solubilice parcial o completamente en la fase acuosa, provocando una reducción significativa de la temperatura mínima de formación de película de la dispersión de polímero final. Tras la evaporación del agua y la base neutralizante del recubrimiento, se reduce la plastificación con agua del polímero duro y aparecen las propiedades correspondientes a un polímero de alta Tg. La Tg del polímero de primera fase debe estar en el intervalo de desde 10 hasta 125°C, más preferiblemente de 20 a 125°C, más preferiblemente de 30 a 125°C, incluso más preferiblemente de 50 a 125°C; para determinadas aplicaciones incluso se prefiere de 70 a 125°C. La Tg del polímero de segunda fase debe ser de al menos 25°C, más preferiblemente al menos 40°C por debajo de la Tg del polímero de primera fase. Habitualmente, la Tg del polímero de segunda fase estará dentro del intervalo de desde -50°C hasta 50°C, más habitualmente desde -25°C hasta 40°C. La Tg puede calcularse a partir de la ecuación de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), 123): representada por la fórmula: $1/T_g = W_1/T_g(1) + W_2/T_g(2) + W_3/T_g(3) + \dots$ en la que W1, W2, W3, etcétera, son las fracciones en peso de los comonomeros (1), (2) y (3), (etcétera), y Tg(1), Tg(2), Tg(3) significan la las temperaturas de transición vítrea de sus respectivos homopolímeros. Se facilita a continuación una lista de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros.

Tabla I. Temperaturas de transición vítrea para homopolímeros de monómeros seleccionados.

Monómero	Tg del homopolímero (Kelvin)
Ácido acrílico	379
Acrilato de metilo	283
Acrilato de etilo	249
Acrilato de butilo	219
Acrilato de iso-butilo	249
Acrilato de 2-hidroxietilo	258
Acrilato de 2-hidroxilpropilo	266
Ácido metacrílico	501
Metacrilato de metilo	378
Metacrilato de etilo	338
Metacrilato de butilo	293
Metacrilato de iso-butilo	326
Metacrilato de 2-hidroxietilo	328
Metacrilato de 2-hidroxilpropilo	349
Acrilato de iso-bornilo	367
Estireno	373
Acrlonitrilo	370
Acrilato 2-etilhexilo	205
Acrilamida	438
Diacetonacrilamida	350

Para los monómeros no enumerados en la tabla anterior, pueden usarse valores de Tg publicados en la Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 4ª edición (Wiley Online ISBN: 9780471440260). El intervalo de temperatura mínima de formación de película, TMFP, para las composiciones será habitualmente de aproximadamente 0 a 55°C, más preferiblemente de 0 a 30°C.

El tamaño de partícula (medido como la media promedio Z usando dispersión dinámica de luz) de la dispersión de polímero 1B obtenida en la etapa de polimerización de primera fase está por debajo de 50 nm, preferiblemente entre 30 y 45 nm. Tras completarse la alimentación del primer monómero y dejar suficiente tiempo para permitir que la

conversión de los monómeros sea suficientemente alta; preferiblemente al menos del 80 o el 90%, puede añadirse una segunda mezcla de monómeros (2a1) a la primera dispersión de polímero 1B. Los monómeros para esta segunda mezcla de monómeros pueden seleccionarse del mismo grupo que para la mezcla de monómeros 1a1 usada para el polímero de primera fase con la condición de que si se introducen monómeros con funcionalidad de ácido en la mezcla de monómeros de segunda fase, el índice de acidez del polímero resultante será menor de 23 mg de KOH/g, preferiblemente menor de 20, más preferiblemente menor de 17, incluso más preferiblemente menor de 15 y lo más preferiblemente como máximo de 10 mg de KOH/g.

La mezcla de monómeros de segunda fase puede comprender también monómeros etilénicamente insaturados multifuncionales (2a2) en una cantidad preferiblemente de hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso, basándose en el contenido en monómeros total, para proporcionar reticulación previa o para aumentar el peso molecular del polímero de segunda fase. Los agentes de reticulación previa útiles incluyen tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, metacrilato de alilo, divinilbenceno y similares.

La mezcla de monómeros de segunda fase (2a1) puede añadirse pura o preemulsionada usando agua y tensioactivo adicionales. Antes del comienzo de la segunda polimerización, no se ajusta el pH o sólo un poco hasta un grado tal que el primer polímero no se neutraliza ni se solubiliza y las partículas permanecen como partículas con un tamaño de partícula medible, preferiblemente el pH al comienzo de la segunda polimerización está por debajo de 7, preferiblemente por debajo de 6. Debe tenerse cuidado de que el pH del sistema de polimerización permanezca ácido (pH < 7) también durante la polimerización de segunda fase, preferiblemente por debajo de un valor de 6. La mezcla puede alimentarse de manera continua al reactor o puede añadirse en varias porciones. Alternativamente, la mezcla de monómeros de segunda fase puede dividirse en dos fracciones de diferente composición y puede usarse un esquema de adición que dará como resultado una morfología heterogénea o en gradiente. La razón entre la cantidad de polímero de primera fase y polímero de segunda fase puede variar en principio en amplios intervalos, pero se elige preferiblemente entre el 20 y el 80% en peso, más preferiblemente entre el 30 y el 70% en peso y lo más preferiblemente entre el 40 y el 60% en peso (cantidad de primera mezcla de monómeros en relación con la cantidad total de la primera y segunda mezcla de monómeros).

La composición de monómeros de segunda fase o bien puede polimerizarse mediante un sistema de iniciación térmico tal como un persulfato alcalino tal como persulfato de sodio, potasio o amonio como para la composición de monómeros de primera fase o mediante un sistema de iniciación redox. Los iniciadores típicos en sistemas redox incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, peróxido de laurilo, peróxido de di-butilo terciario, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de benzoilo, y similares.

Agentes reductores adecuados son aquellos que facilitan la formación de radicales a partir del iniciador e incluyen por ejemplo, bisulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sulfoxilato de formaldehído sódico, ácido 2-hidroxi-2-sulfínico-acético disódico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico y mezclas de los mismos.

Los catalizadores de polimerización son los compuestos que, en combinación con los agentes reductores descritos anteriormente, pueden promover la descomposición del iniciador de la polimerización en las condiciones de reacción. Los catalizadores adecuados incluyen compuestos de metales de transición tales como, por ejemplo, sulfato ferroso heptahidratado, cloruro ferroso, sulfato cúprico, cloruro cúprico, acetato de cobalto, sulfato cobaltoso, y mezclas de los mismos.

Una ventaja particular del procedimiento de la presente invención es que proporciona muy buen control del tamaño de partícula de las dispersiones de polímero de vinilo. Esto da como resultado una transparencia muy buena (y claridad en bote, ICC) incluso a contenidos en sólidos superiores. En vista de la obtención de una buena ICC, el tamaño de partícula de la dispersión 2B es preferiblemente menor de 100 nm, pero más preferiblemente menor de 80 nm, incluso más preferiblemente menor de 75 y lo más preferiblemente menor de 70 nm. Ha que tenerse un cuidado estricto de que esté presente la menor fracción posible de partículas más grandes en la dispersión ya que incluso pequeñas cantidades de partículas más grandes tendrán un efecto perjudicial sobre la ICC. Por tanto, la dispersión de polímero de vinilo tiene preferiblemente menos del 20% en peso, más preferiblemente menos del 15% en peso y lo más preferiblemente menos del 10% en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula por encima de 100 nm o preferiblemente incluso por encima de 80 nm.

Una vez que se ha polimerizado la composición de monómero de segunda fase, la dispersión de polímero de vinilo 2B puede terminarse mediante enfriamiento. La dispersión acuosa obtenida puede hidroplastificarse. En una realización preferida del procedimiento según la invención, el procedimiento comprende además una etapa (3) que comprende hidroplastificar la dispersión de partículas multifase (2B) mediante la adición de una base, preferiblemente una base volátil, a un pH de entre 6,5 y 9, más preferiblemente entre 6,5 y 8 ó 6,5 y 7,5.

Preferiblemente, la base volátil es amoniaco. Otras bases posibles son, por ejemplo, aminas volátiles, tales como aminometilpropanol, dimetiletanolamina o 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, trietilamina o mono-etanolamina. Opcionalmente, puede usarse una combinación de diferentes bases volátiles.

Opcionalmente, la adición de hidroplastificación de la base neutralizante puede posponerse hasta que se formule la

dispersión de polímero para dar una composición de recubrimiento. Por tanto, en otra realización del procedimiento según la invención, se prepara una composición de recubrimiento en un procedimiento en el que la dispersión hidroplastificable 2B se formula para dar una composición de recubrimiento mediante la adición de uno o más aditivos de recubrimiento antes de o durante la etapa de hidroplastificación mencionada anteriormente (3). El término aditivos de recubrimiento significa ampliamente en este caso e incluye polímeros coaglutinantes, agentes de reticulación, pigmentos, cargas, mejoradores de la reología y estabilidad tal como se usan en la técnica para formular una composición de recubrimiento para una aplicación específica. La ventaja es que antes de la hidroplastificación, la viscosidad de la dispersión se reduce significativamente y pueden mezclarse homogéneamente aditivos de recubrimiento más fácilmente.

El procedimiento puede comprender además una etapa (4) que comprende añadir un agente de reticulación separado para la reacción con monómeros de reticulación en mezclas de monómeros (1a1) o (2a1) o con grupos insaturados (2a2). El agente de reticulación puede añadirse en principio en cualquier fase del procedimiento en la que no interfiera químicamente, pero se añade preferiblemente tras la etapa de procedimiento 2, más preferiblemente tras la etapa 3.

La selección del agente de reticulación que puede añadirse a la dispersión de polímero y que puede reaccionar con el grupo funcional del polímero derivado de los monómeros de reticulación en el polímero tanto de primera como (opcionalmente) de segunda fase, depende de la naturaleza química de este grupo. Este compuesto puede ser o bien un compuesto polimérico o bien un compuesto de bajo peso molecular. Con el fin de efectuar la reticulación, el compuesto de reticulación debe presentar al menos dos grupos reactivos. Los expertos en la técnica conocen ejemplos de grupos correctivos adecuados para grupos funcionales colgantes dados. En la tabla II se facilitan ejemplos no limitativos.

Tabla II

Grupo funcional colgante	Grupos correctivos
Amina	Oxirano, isocianato, cetona, aldehído, acetoacetoxilo
Hidroxilo	Metilol, metilol eterificado, isocianato, aldehído
Cetona	Amino, hidrazida, aldehído
Acetoacetoxilo, acetoacetamida	Amino, isocianato, aldehído, ión metálico, hidrazida
Aldehído	Amino, hidrazida
Urea	Glioxal
Oxirano	Ácido carboxílico, amino, tiol
Carboxilo	Aziridina, oxirano, carbodiimida, ión metálico

Cuando el monómero de reticulación usado tiene funcionalidad de cetona o acetoacetoxilo, los agentes de reticulación preferidos son dihidrazidas de ácido tales como dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebáico, dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico, dihidrazida de ácido ftálico o dihidrazida de ácido tereftálico. Alternativamente, el agente de reticulación puede ser una dihidrazina alifática soluble en agua, tal como etilen-1,2-dihidrazina, propilen-1,3-dihidrazina y butilen-1,4-dihidrazina, o una poliamina tal como isoforonadiamina o 4,7-dioxadecano-1,10-diamina. Las más preferidas son dihidrazidas adípicas o dihidrazidas adípicas bloqueadas con cetona. Otros agentes de reticulación adecuados cuando se usan monómeros de reticulación con funcionalidad distinta de cetona o acetoxilo incluyen pero no se limitan a resinas de melamina-formaldehído o urea alquilada, poliisocianatos (bloqueados), epoxi-silanos, carbodiimidas, poliaziridinas y similares.

La dispersión de polímero de vinilo hidroplastificable 2B de la presente invención puede utilizarse en una composición de recubrimiento sola o conjuntamente con otros polímeros a base de agua. El procedimiento de la invención puede comprender además la etapa (5) que comprende añadir a la dispersión de polímero de vinilo hidroplastificable 2B antes, durante o tras la hidroplastificación otro polímero acuoso, preferiblemente como dispersión de polímero acuoso. Tales polímeros incluyen, pero no se limitan a, polímeros dispersables en agua tales como los que consisten en poliésteres, poliéster-amidas, ésteres de celulosa, polímeros alquídicos secados oxidativamente, poliuretanos, resinas epoxídicas, poliamidas, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, polímeros que tienen grupos alilo colgantes, polímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acetato de vinilo-etileno, y similares. Tales polímeros también pueden prepararse según la invención o contener una morfología heterogénea o en gradiente. Si se usa otro polímero (coaglutinante), la cantidad depende de la aplicación prevista, preferiblemente entre el 1 y el 50% en peso, preferiblemente entre el 5 y el 40% en peso, más preferiblemente entre el 5 y el 35% en peso (en relación con el total de polímero de primera y segunda fase y coaglutinante).

La invención también se refiere a una dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase que puede obtenerse según el método de la invención, o bien en forma neutralizada que comprende polímero de primera fase hidroplastificado neutralizado y que tiene un pH de entre 7 y 10, preferiblemente entre 7 y 9 o bien en forma no neutralizada que comprende polímero de primera fase hidroplastificable y que tiene un pH de entre 4 y 7. La

invención también se refiere a una composición de recubrimiento que comprende la dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según la invención y uno o más aditivos de recubrimiento adicionales. El procedimiento de la invención tiene la ventaja de que puede prepararse una composición de recubrimiento en un procedimiento diferente en el que la dispersión hidroplastificable 2B se formula para dar una composición de recubrimiento mediante la adición de aditivos de recubrimiento antes de o durante la etapa de hidroplastificación (3). Otra ventaja es que la dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase puede usarse para la fabricación de una composición de recubrimiento que tiene un pH de entre 4 y 8, que tiene ventajas particulares para sustratos que son sensibles a un pH alto, por ejemplo madera que se vuelve oscura al exponerse a una base.

Una composición de recubrimiento a base de agua según la invención puede comprender la dispersión de polímero de vinilo hidroplastificado de la invención utilizado solo o conjuntamente con otro(s) polímero(s) a base de agua y agua, junto con un disolvente orgánico, un pigmento (orgánico o inorgánico) y/u otros aditivos y cargas conocidos en la técnica. Cuando se usa un disolvente orgánico, se prefieren disolventes miscibles con agua. Los aditivos o cargas usados en la formulación de recubrimientos incluyen, pero no se limitan a, agentes de nivelación, de reología, antibloqueantes y de control del flujo tales como siliconas, fluorocarbonos, uretanos o materiales celulósicos; extensores; agentes opacificantes; agentes dispersantes y humectantes de pigmentos y tensioactivos; absorbentes de ultravioleta (UV); estabilizadores frente a la luz UV; pigmentos de tintado; extensores; agentes desespumantes y antiespumantes; agentes antiasentamiento, agentes anticorrimiento y de viscosidad; agentes antidescascarilladores; agentes antidesplazamiento y antiflotación; fungicidas y mildiucidas; inhibidores de la corrosión; agentes espesantes; plastificantes; plastificantes reactivos; agentes de secado; catalizadores; o agentes de coalescencia.

Tras la formulación, puede aplicarse entonces una formulación de recubrimiento que contiene la dispersión de polímero de la invención hidroplastificado a una variedad de superficies, sustratos o artículos, por ejemplo, papel, plástico, acero, aluminio, madera, panel de yeso, hormigón, ladrillos, mampostería o planchas galvanizadas (o bien con imprimación o bien sin imprimación). El tipo de superficie, sustrato o artículo que va a recubrirse determina generalmente el tipo de formulación de recubrimiento usada. La formulación de recubrimiento puede aplicarse usando medios conocidos en la técnica, por ejemplo mediante pulverización, inmersión, cepillado, aplicación con rodillo, impresión flexográfica, impresión por huecograbado, impresión por chorro de tinta, cualquier otro método de aplicación de artes gráficas y similares.

En general, el recubrimiento puede secarse por calentamiento pero preferiblemente se deja secar al aire. La reticulación del recubrimiento que emplea un polímero de la invención puede ser térmica o a temperatura ambiental. Como aspecto adicional, la presente invención se refiere a un artículo conformado o formado que se ha recubierto con una formulación de recubrimiento de la presente invención.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar el procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero de vinilo hidroplastificable o hidroplastificado según la invención, los productos obtenidos y la aplicación de los mismos y no pretenden limitar la invención.

MÉTODOS DE PRUEBA

Valor de transparencia de una dispersión de polímero

Se determinó la claridad de una dispersión de polímero midiendo la transparencia de la dispersión usando un espectrofotómetro LICO 200 (HACH LANGE). El espectrofotómetro LICO 200 mide la transmitancia de muestras dentro del intervalo de 380-720 nm con la aplicación de luz C convencional (tal como se define en la norma DIN 5033). La transmitancia (T) es la razón I/I₀ de la intensidad de la luz que sale de la muestra con respecto a la intensidad de radiación incidente (I₀). La transmitancia puede expresarse como un valor de transparencia dL=T*100. Cuando dL = 100 es transparente y dL = 0 es opaco. El espectrofotómetro usa una cubeta de muestras redonda de 11 milímetros.

Determinación del peso molecular

Se determinaron el peso molecular y la distribución de peso molecular usando cromatografía de exclusión molecular. El aparato de exclusión molecular usado en un sistema Alliance que consiste en una bomba, un inyector automático y un desgasificador de He (Degasys DG-1210 de Uniflows), equipado con una columna PLgel 5 µm MIXED-C 600 x 7,5 mm y una precolumna Plgel 5 µm (50 x 7,5 mm - Polymer Laboratories). El horno de columna (Separations Analytical Instruments) se fijó a 30°C. Se usa tetrahidrofurano (THF - Extra Dry, Biosolve 206347) + ácido acético al 2% (Baker 6052) como eluyente a una velocidad de flujo de 0,8 ml/min. Se usa disulfuro de carbono (Backer) como marcador. Se usa un detector de índice de refracción Waters 410 como detector. El volumen de inyección es de 100 µl a una concentración de 1,5 mg/ml. Se usaron patrones de poliestireno (Polymer Laboratories, Easical PS-1, 2010-0501 (intervalo de M 580 g/mol – 8.500.000 g/mol) en Easical PS-2, 2010-0601 (intervalo de M 580 g/mol – 400.000 g/mol)) para la calibración usando un polinomio de tercer orden. El software usado para el análisis de datos es Empower (Waters).

Determinación de TMFP

Se determinó la TMFP usando un instrumento MFT-Bar 60 de Rhopoint que tiene un intervalo de temperatura de desde 0°C hasta 60°C. Se aplicaron películas con un grosor de película húmeda de 25 micrómetros. La TMFP era la temperatura más baja a la que la película no mostraba grietas.

Determinación del tamaño de partícula

Se determinó el tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz usando un instrumento Zetasizer de Malvern modelo Nano-S90. Se notificó el valor promedio Z como el tamaño de partícula. El diámetro promedio z es el diámetro hidrodinámico medio y se calcula según la norma internacional sobre dispersión dinámica de luz ISO13321.

Determinación del pH

Se midió el pH usando un peachímetro Prolinea QIS.

Determinación de la viscosidad Brookfield

Se mide la viscosidad Brookfield con un viscosímetro Brookfield RVT a una temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, según la norma ISO 2555-1974.

Definición de términos en los ejemplos:

Los sólidos de polímero de la 1ª fase son la suma de los monómeros y agentes de transferencia de cadena usados. Los sólidos de polímero totales son la suma de los sólidos de polímero de la 1ª fase y los sólidos de polímero de la 2ª fase. La concentración de sal inorgánica soluble en agua en la primera fase es el peso de sales inorgánicas solubles en agua en relación con la fase acuosa de la primera fase. La concentración de tensioactivo es el peso de tensioactivo en relación con los sólidos de polímero totales. Las cantidades de agua añadida pueden variar entre experimentos.

Materiales de partida usados en los ejemplos:

Laurilsulfato de sodio: Texapon K 12 G de Cognis que contiene no más del 2,5% de sulfato de sodio y el 1% de cloruro de sodio tal como especifica el fabricante.

Agua desmineralizada: producida mediante intercambio iónico u ósmosis inversa que tiene una conductividad por debajo de $20 \mu\text{S/m}$ según la norma ISO 5687 correspondiente a un contenido en sal máximo del 0,018%.

El persulfato de amonio lo suministró Caldic y tiene una pureza mínima del 99%.

Ejemplo 1

Se cargó un reactor de 3 litros con 968,3 gramos de agua desionizada y 7,1 gramos de laurilsulfato de sodio. Se calentó el contenido del reactor hasta 83°C mientras se creaba una atmósfera de nitrógeno en el reactor. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno a lo largo de todo el procedimiento de polimerización completo. Cuando el reactor alcanzó 83°C, se añadió al reactor una disolución de 1,1 gramos de persulfato de amonio disuelto en 15,0 gramos de agua desionizada para iniciar la primera reacción de polimerización. La concentración de sal de la precarga tal como se calculó a partir de las especificaciones de los materiales de partida estaba por debajo de 1,6 g/kg (1,1 g de persulfato de amonio más 0,25 g) (máximo del 3,5% de impureza de sal soluble) en el 7,1 más 1,6 gramos de laurilsulfato de sodio y un máximo de 0,174 g en el agua). Inmediatamente después de eso, se alimentó la primera alimentación de monómero al reactor en 1 hora. La primera alimentación de monómero era una alimentación preemulsionada que consistía en 194,6 gramos de agua desionizada, 1,6 gramos de laurilsulfato de sodio, 5,7 gramos de n-dodecilmercaptano, 2,9 gramos de ácido 3-mercaptopropiónico, 22,2 gramos de diacetonaacrilamida, 44,4 gramos de ácido metacrílico, 288,5 gramos de metacrilato de metilo y 88,8 gramos de metacrilato de n-butilo. Cuando finalizó la primera alimentación de monómero, se enjuagó el tanque de alimentación con 19,6 gramos de agua desionizada. Se añadió el agua de enjuagado al lote. Tras enjuagar, se mantuvo el lote a 83°C durante otros 15 minutos antes de enfriar hasta 70°C. En este momento, se tomó una muestra para el análisis del tamaño de partícula y el peso molecular. El tamaño de partícula (PS1) de la muestra era de 32 nm. El peso molecular promedio en número (Mn) era de 7700.

Mientras se enfriaba el lote hasta 70°C, se añadió una mezcla de 1,9 gramos de hidroperóxido de t-butilo (70%) y 4,6 gramos de agua desionizada al lote y 1,0 gramos de una disolución que contenía 0,065 gramos de sulfato de hierro (II) heptahidratado y 0,079 gramos de sal de disodio de ácido etilendiamina-tetra-acético deshidratada por 100 gramos de disolución. Cuando el lote alcanzó 70°C, se iniciaron la alimentación de reductor y la segunda alimentación de monómero. La alimentación de reductor contenía 111,3 gramos de agua desionizada, 1,1 gramos de

ácido iso-ascórbico y 1,1 gramos de amoníaco (al 25% para neutralizar el ácido iso-ascórbico). La segunda alimentación de monómero consistía en 332,9 gramos de metacrilato de metilo y 111,0 gramos de acrilato de n-butilo. Se alimentó la segunda alimentación de monómero al reactor en 1,5 horas, se alimentó la alimentación de reductor al reactor en 2 horas. Al final de la segunda alimentación de monómero, se enjuagó el tanque de alimentación con 19,6 gramos de agua desionizada. Se añadió el agua de enjuagado al lote. Cuando se terminó la segunda alimentación de monómero, la temperatura del lote se redujo gradualmente hasta 60°C mientras que todavía estaba realizándose la alimentación de reductor. Aproximadamente 20 minutos tras completarse la alimentación de reductor, se tomó una muestra para el análisis de tamaño de partícula. El tamaño de partícula tras la segunda etapa de polimerización (PS2) era de 45 nm. Entonces se enfrió el lote hasta temperatura ambiente. Durante el proceso de enfriamiento, se añadieron 20,93 gramos de amoníaco (concentración del 25%) al lote para neutralizar e hidroplastificar los grupos ácido en los polímeros. A temperatura ambiente se añadieron al lote 11,5 gramos de agente de reticulación de dihidrazida adípica seguido por 23,5 gramos de agua desionizada. El producto final tras la hidroplastificación tenía un pH de 7,6, a un tamaño de partícula (PSF) de 63 nm, un valor de dL de 45,4, un contenido en sólidos (SC) del 39,9% en peso y una viscosidad Brookfield (BV) de 65 mPa.s. En la tabla 1 se resumen las propiedades medidas de productos.

Tabla 1:

	PS1	Mn1	PS2	pH	PSF	dL	SC	BV
Ej. 1	32	7700	45	7,6	63	45,4	39,9	65
Ej. C. 2	42	7600	68	7,5	75	30,5	39,9	28
Ej. 3	35	12400	50	8,4	58	55	37,3	-
Ej. 4	48	12400	60	8,6	67	39	37,5	-
Ej. C. 5	*	12100	*					
Ej. 7	21	-	-	8,8	64	61	40	425
-: no medido								
*: no se forman partículas; se forma gel en la segunda fase								

Experimento comparativo 2

Se preparó una composición acuosa en un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1 excepto porque se usaron 3,3 (en lugar de 1,1) gramos persulfato de amonio en la precarga dando como resultado una concentración de sal mayor de 3 g/kg. En la tabla 1 se resumen las propiedades medidas de productos. El ejemplo comparativo muestra que el procedimiento según la invención da como resultado una dispersión que tiene un tamaño de partícula significativamente menor que las dispersiones según el procedimiento de la técnica anterior (Morgan).

Ejemplo 3

Se preparó una composición acuosa en un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1 excepto porque se usaron 4,0 (en lugar de 7,1) gramos de laurilsulfato de sodio y 1,8 (en lugar de 1,1) gramos de persulfato de amonio en la precarga dando como resultado una concentración de sal por debajo de 2,3 g/kg. Para la alimentación preemulsionada, se usaron 4,9 (en lugar de 1,6) gramos de laurilsulfato de sodio y 3,6 (en lugar de 5,7) gramos de n-dodecilmercaptano. En la tabla 1 se resumen las propiedades medidas de productos.

Ejemplo 4

Se preparó una composición acuosa en un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1 excepto porque, para la precarga, se usaron 2,0 (en lugar de 1,1) gramos de persulfato de amonio y 6,2 (en lugar de 1,2) gramos de laurilsulfato de sodio, dando como resultado una concentración de sal por debajo de 2,7 g/kg. En la alimentación preemulsionada, se usaron 3,6 (en lugar de 5,7) gramos de n-dodecilmercaptano, y no se usó ácido 3-mercaptopropiónico. A 400 g del producto final se le añadieron 2,0 gramos de dihidrazida adípica en 24,7 gramos de agua desionizada. En la tabla 1 se resumen las propiedades medidas de productos.

Experimento comparativo 5 (según el documento EP 0758364; Overbeek).

Se preparó una composición acuosa en un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 4. Se añadió una disolución de 34,3 gramos de amoníaco (25%) en 24,0 gramos de agua desionizada a esta dispersión de polímero para neutralizar y solubilizar el polímero. Aproximadamente 3 min tras añadirse el amoníaco, el lote se volvió extremadamente viscoso y tuvieron que añadirse 328,0 gramos de agua adicionales al lote con el fin de poder continuar agitando. Tras la adición de la mezcla de monómeros de segunda fase que consistía en 167,2 gramos de metacrilato de metilo y 55,7 gramos de acrilato de butilo, el contenido del reactor se convirtió en un gel firme. El ejemplo comparativo muestra que en el procedimiento de la invención, en comparación con el procedimiento de la técnica anterior, puede usarse un peso molecular superior en la primera etapa de polimerización sin formación de gel en la segunda etapa de polimerización.

Ejemplo 6.

Se preparó una fórmula de pintura mezclando los componentes presentados en la tabla 2. El ejemplo 6A se basa en la dispersión del ejemplo 1 (Mn1 bajo) y el ejemplo 6B se basa en la dispersión del ejemplo 4 (Mn1 alto)

Tabla 2:

Componente	Ejemplo 6A (gramos)	Ejemplo 6B (gramos)
Dispersión del ejemplo 1	188,0	----
Dispersión del ejemplo 4	----	200,0
Agua desmineralizada	22,9	10,9
Dowanol DPM (metil éter de dipropilenglicol de Dow Chemicals)	10,6	10,6
Dehydran 1293 (desespumante de Cognis)	0,8	0,8
Surfynol 104 DPM (agente humectante de Air Products and Chemicals, Inc.)	0,8	0,8
Tego Visco Plus 3060 (espesante asociativo de Evonik)	3,1	3,1
Total	226,2	226,2

Se registró la viscosidad de las fórmulas a lo largo del tiempo. La tabla 3 presenta las viscosidades de las fórmulas de los ejemplos 6A y 6B.

Tabla 3:

Tiempo (días)	Viscosidad, ejemplo 6A (mPa.s)	Viscosidad, ejemplo 6B (mPa.s)
0	195	620
1	370	1100
7	610	3800

Tal como indican los resultados en la tabla 3, la dispersión del ejemplo 1 (recubrimiento 6A) tenía claramente, en comparación con la dispersión del ejemplo 4 (recubrimiento 6B), un menor aumento de viscosidad a lo largo del tiempo en presencia de la misma cantidad del espesante asociativo (Tego Visco Plus 3060). Esto implica que en la formulación 6B es necesaria una menor cantidad de espesante asociativo para lograr una viscosidad de aplicación apropiada. Esto no sólo es más económico sino que también es ventajoso en cuanto a las propiedades de recubrimiento resultantes. Esto demuestra uno de los beneficios de poder preparar un polímero hidroplastificable de peso molecular superior en la primera fase de polimerización.

Ejemplo 7.

Se preparó una composición acuosa en un procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1 excepto por el uso de 947,2 gramos de agua desionizada y 3,73 gramos de laurilsulfato de sodio y 1,87 gramos de persulfato de amonio dando como resultado una concentración de sal inorgánica por debajo de 2,3 g/kg. Se alimentó la primera composición de alimentación de monómero preemulsionada facilitada en la tabla 4 (en gramos) al reactor en 1 hora.

Tabla 4:

Agua desmineralizada	147,4
Laurilsulfato de sodio	2,2
Diacetonacrilamida	43,6
Ácido metacrílico	26,1
Metacrilato de metilo	300,5
Metacrilato de butilo	65,3
Octilmercaptano	4,5

Se midió que el pH del lote era de 3,1. El tamaño de partícula de la muestra era de 21 nm y el valor de transparencia dL era de 71. En la tabla 5 se facilita la composición de la segunda alimentación de monómero.

Tabla 5:

Metacrilato de metilo	126,4
Acrilato de n-butilo	304,9
Estireno	15,9
Divinilbenceno	6,8

Durante el proceso de enfriamiento, se añadió amoníaco para neutralizar. A temperatura ambiente se añadieron 11,71 gramos de dihidrazida adípica al lote seguido por 23,46 gramos de agua desionizada. En la tabla 1 se resumen propiedades de productos finales.

5 Ejemplo 8. Evaluación del recubrimiento.

Se formuló un barniz transparente combinando los componentes facilitados en la tabla 6 usando un aparato de disolución de alta velocidad.

10 Tabla 6:

	Peso
Dispersión de polímero del ejemplo 7	171,4
Butildiglicol	6,9
Tego foamex 800 / agua desmineralizada premezclados, 1:1 partes	1,1
Surtynol 104 DPM (agente humectante de Air Products and Chemicals, Inc)	1
Disolución premezclada de Byk 333 (de Byk Chemie) / agua desmineralizada, 1:3 partes	2,2
Agua desmineralizada	8,6
Disolución de espesante premezclada Borchigel L75N (espesante de Borchers) / Dowanol PnP (agente de coalescencia de Dow Chemical), 1:2 partes	1,9
Acticide MBS (biocida de Thor Specialities)	0,4
Agua desmineralizada	3,2

15 El barniz formulado tiene una claridad de 42. Se aplicó el barniz sobre una placa de vidrio a un grosor de capa húmeda de 150 micrómetros y se secó a temperatura ambiental. Se midió la dureza König según la norma DIN 52157. El desarrollo de dureza en función de la temperatura se facilita a continuación:

Tiempo de secado (días)	Dureza König (s)
1	43
7	92
14	100
21	110

Se sometieron a prueba las propiedades de resistencia química según la norma DIN 68861-1 B. Los resultados se facilitan a continuación:

20

Acetona	3
Etanol (acuoso al 50%)	4
Amoníaco (25%)	4
Tinta negra	3
Café	5

Una clasificación de 5 es excelente y 0 es mala. La viscosidad Brookfield del barniz formulado era de 925 mPa.s. Tras 21 días, se midió de nuevo la viscosidad y se halló un valor de 863 mPa.s, lo que indica que el producto tiene una excelente estabilidad de la viscosidad.

25

Ejemplo 9

Se cargó un reactor de 3 litros con 900 gramos de agua desionizada y 16 gramos de laurilsulfato de sodio. Se calentó el contenido del reactor hasta 80°C mientras se creaba una atmósfera de nitrógeno en el reactor. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno a lo largo de todo el procedimiento de polimerización completo. Cuando el reactor alcanzó 80°C, se añadió al reactor una disolución de 1 gramo de persulfato de amonio disuelto en 50 gramos de agua desionizada. La concentración de sal inorgánica soluble en agua de la precarga tal como se calculó a partir de las especificaciones de los materiales de partida estaba por debajo de 1,5 g/kg. Inmediatamente después de eso, se alimentó la primera alimentación de monómero al reactor en 1 hora. La primera alimentación de monómero consiste en 16 gramos de n-dodecilmercaptano, 50 gramos de ácido metacrílico y 350 gramos de metacrilato de metilo. Se mantuvo el lote a 80°C durante otros 15 minutos. Se inició una segunda alimentación de monómero que consistía en 200 gramos de metacrilato de metilo y 200 gramos de acrilato de butilo y se dosificó en el reactor a lo largo de un periodo de 60 minutos. Simultáneamente, se inició la adición de una disolución de 1 gramo de persulfato de amonio disuelto en 50 gramos de agua desionizada. Se dosificó la disolución en el reactor a lo largo de un periodo de 70 minutos. Tras el final de las adiciones, se mantuvo el lote a 80°C durante 60 minutos adicionales. Tras el periodo de mantenimiento, se enfrió el lote hasta temperatura ambiental. La dispersión de polímero resultante tenía un contenido en sólidos del 43%, un pH de 2,7 y una viscosidad Brookfield de 7850 cPa.s. El tamaño de partícula (PSF) se midió como 54 nm y se halló un valor de dL (claridad) de 30.

Ejemplo comparativo 9

Se preparó una dispersión de polímero como en el ejemplo 9 excepto porque se usó una disolución de 3,75 (en lugar de 1) gramos de persulfato de amonio de manera que la concentración de sal inorgánica soluble en agua de la precarga estaba por encima de 3,0 (en lugar de por debajo de 1,5) g/kg. En la segunda etapa de polimerización, se usó una disolución de 3,75 (en lugar de 1) gramos de persulfato de amonio disuelto en 50 gramos de agua desionizada. La dispersión de polímero resultante tenía un contenido en sólidos del 42%, un pH de 2,3 y una viscosidad Brookfield de 15 cPa.s. Se midió el tamaño de partícula (PSF) como 107 nm y se halló un valor de dL de 6.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de partículas de polímero de vinilo multifase hidroplastificable que comprende,

(1) una primera etapa de polimerización que comprende

(1a) preparar una emulsión (1A) en agua de una primera mezcla de monómeros (1a1), un tensioactivo (1a2) y sal inorgánica soluble en agua (1a3),

en el que la primera mezcla de monómeros (1a1) comprende

1) monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico,

2) monómeros de reticulación opcionales distintos de 1

3) monómeros de vinilo distintos de 1) y 2) y

4) agentes de transferencia de cadena opcionales,

en el que el tensioactivo (1a2) es un tensioactivo aniónico basado en azufre que contiene menos del 50% en peso óxido de etileno y en el que el contenido en sal inorgánica soluble en agua (1a3) al comienzo de la polimerización (1b) está entre 0,01 y 3 g/kg de agua,

(1b) polimerizar en emulsión la emulsión 1A obtenida formando una primera dispersión de partículas de polímero de primera fase hidroplastificable (1B) teniendo dicho polímero de primera fase una Tg calculada a partir de la ecuación de Fox de desde 10 hasta 125°C,

en el que la primera dispersión de partículas (1B) tiene un tamaño de partícula por debajo de 50 nm (media promedio Z tal como se mide mediante dispersión dinámica de luz),

(2) una segunda etapa de polimerización que comprende

(2a) añadir a la dispersión 1B una segunda mezcla de monómeros (2a1) que comprende

1) monómeros elegidos del mismo grupo que en la primera mezcla de monómeros (1a1)

2) monómeros opcionales (2a2) que comprenden 2 o más grupos etilénicamente insaturados para la reticulación previa, preferiblemente en una cantidad inferior al 2% en peso,

en el que están presentes monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico en la segunda mezcla de monómeros en una cantidad tal que el índice de acidez del segundo polímero resultante es inferior a 23 mg de KOH/g y

en el que la cantidad de mezcla de monómeros (2a1) es de entre el 10 y el 90% en peso del peso total de mezclas de monómeros (1a1) más (2a1)

(2b) polimerizar la segunda mezcla de monómeros (2a1) para formar un polímero de segunda fase en la primera dispersión de partículas (1B) para formar una dispersión de partículas multifase (2B)

(3) opcionalmente hidroplastificar la dispersión de partículas multifase (2B) mediante la adición de una base, preferiblemente una base volátil, a un pH de entre 6,5 y 10, preferiblemente 9,

(4) opcionalmente añadir un agente de reticulación separado para la reacción con monómeros de reticulación en mezclas de monómeros (1a1) o (2a1) o con grupos insaturados (2a2)

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa de polimerización (2b) las partículas multifase en la dispersión de partículas multifase (2B) tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 80 nm (media promedio Z tal como se mide mediante dispersión dinámica de luz).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la dispersión de partículas multifase (2B) tiene un valor de transparencia de al menos 35 a un contenido en sólidos de al menos el 35% en peso.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera mezcla de monómeros (1a1) comprende

- 1) el 1-45% en peso de monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico (% en peso en relación con el peso total de monómeros en la primera mezcla de monómeros)
 - 2) el 0-20% en peso de monómeros de reticulación opcionales distintos de 1,
 - 3) el 98,5-50% en peso de monómeros de vinilo distintos de 1) y 2),
 - 4) agentes de transferencia de cadena opcionales.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad de tensioactivo (1a2) es inferior al 2% en peso en relación con la cantidad total de la primera mezcla de monómeros (1a1).
 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tensioactivo (1a2) se elige del grupo de sales de sulfatos y sulfonatos de alquiletoxilato, sulfatos y sulfonatos de alquilfenoletoxilato, alquilsulfatos y sulfonatos, sulfosuccinatos, sulfonatos de alquilarilo, tensioactivos basados en azufre que contienen menos del 50% en peso de óxido de etileno, tensioactivos basados en azufre que tienen un enlace etilénicamente insaturado que puede participar en una polimerización por radicales libres y mezclas de los mismos.
 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que antes del comienzo de la segunda polimerización el pH se ajusta sólo hasta un grado tal que el primer polímero no se neutraliza ni se solubiliza y las partículas permanecen como partículas con un tamaño de partícula medible.
 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el pH al comienzo de la segunda polimerización está por debajo de 7.
 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además una etapa (3) que comprende hidroplastificar la dispersión de partículas multifase (2B) mediante la adición de una base, preferiblemente una base volátil, a un pH de entre 6,5 y 9.
 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además una etapa (4) que comprende añadir un agente de reticulación separado para la reacción con monómeros de reticulación en el polímero de primera o segunda fase o con grupos insaturados a partir del monómero de reticulación previa (2a2) en el polímero de segunda fase.
 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además la etapa (5) que comprende añadir otro polímero acuoso, preferiblemente una dispersión de polímero acuoso.
 12. Dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase que puede obtenerse según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
 13. Dispersión de partículas de polímero de vinilo hidroplastificado multifase según la reivindicación 12, en el que las partículas multifase tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 80 nm y preferiblemente comprenden menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula de más de 80 nm.
 14. Dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según las reivindicaciones 12 ó 13, que tiene un valor de transparencia de al menos 35 (dL) a un contenido en sólidos de al menos el 35% en peso.
 15. Dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según las reivindicaciones 12 - 14, que comprende polímero de primera fase hidroplastificado neutralizado y que tiene un pH de entre 6,5 y 10.
 16. Dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según las reivindicaciones 12 - 14, que comprende polímero de primera fase hidroplastificable no neutralizado y que tiene un pH de entre 4 y 7, preferiblemente 6,5.
 17. Composición de recubrimiento que comprende la dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según la reivindicación 15 ó 16 y uno o más aditivos de recubrimiento adicionales.
 18. Procedimiento para preparar una composición de recubrimiento que comprende proporcionar una dispersión hidroplastificable 2B obtenida mediante un procedimiento que comprende,
 - (1) una primera etapa de polimerización que comprende
 - (1a) preparar una emulsión (1A) en agua de una primera mezcla de monómeros (1a1), un tensioactivo (1a2) y sal inorgánica soluble en agua (1a3),

en el que la primera mezcla de monómeros (1a1) comprende

- 1) monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico,
- 2) monómeros de reticulación opcionales distintos de 1
- 3) monómeros de vinilo distintos de 1) y 2) y
- 4) agentes de transferencia de cadena opcionales,

en el que el tensioactivo (1a2) es un tensioactivo aniónico basado en azufre que contiene menos del 50% en peso de óxido de etileno y en el que el contenido en sal inorgánica soluble en agua (1a3) al comienzo de la polimerización (1b) es de entre 0,01 y 3 g/kg de agua,

(1b) polimerizar en emulsión la emulsión 1A obtenida formando una primera dispersión de partículas de polímero de primera fase hidroplastificable (1B) teniendo dicho polímero de primera fase una Tg calculada a partir de la ecuación de Fox de desde 10 hasta 125°C,

en el que la primera dispersión de partículas (1B) tiene un tamaño de partícula por debajo de 50 nm (media promedio Z tal como se mide mediante dispersión dinámica de luz);

(2) una segunda etapa de polimerización que comprende

(2a) añadir a la dispersión 1B una segunda mezcla de monómeros (2a1) que comprende

- 1) monómeros elegidos del mismo grupo que en la primera mezcla de monómeros (1a1)
- 2) monómeros opcionales (2a2) que comprenden 2 o más grupos etilénicamente insaturados para la reticulación previa, preferiblemente en una cantidad inferior al 2% en peso,

en el que están presentes monómeros con funcionalidad de ácido carboxílico en la segunda mezcla de monómeros en una cantidad tal que el índice de acidez del segundo polímero resultante es inferior a 23 mg de KOH/g y

en el que la cantidad de mezcla de monómeros (2a1) es de entre el 10 y el 90% en peso del peso total de mezclas de monómeros (1a1) más (2a1)

(2b) polimerizar la segunda mezcla de monómeros (2a1) para formar un polímero de segunda fase en la primera dispersión de partículas (1B) para formar una dispersión de partículas multifase (2B)

(3) hidroplastificar la dispersión de partículas multifase (2B) mediante la adición de una base, preferiblemente una base volátil, a un pH de entre 6,5 y 10, preferiblemente 9,

(4) opcionalmente añadir un agente de reticulación separado para la reacción con monómeros de reticulación en mezclas de monómeros (1a1) o (2a1) o con grupos insaturados (2a2),

en el que la dispersión hidroplastificable 2B se formula para dar una composición de recubrimiento mediante la adición de aditivos de recubrimiento antes de o durante la etapa de hidroplastificación (3).

19. Uso de la dispersión de partículas de polímero de vinilo multifase según la reivindicación 16 para la fabricación de una composición de recubrimiento que tiene un pH de entre 4 y 8 para recubrir madera.