

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 007**

51 Int. Cl.:

C08F 285/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2014 PCT/FR2014/052879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2014 E 14814920 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3068815**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero a base de partículas multiestructuradas para revestimientos acuosos murales resistentes a la suciedad y a la abrasión húmeda**

30 Prioridad:

15.11.2013 FR 1361219

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

17.12.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BETREMIEUX, ISABELLE;
BOONE, ALAIN y
LOZE, JEAN-YVES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 694 007 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 a base de partículas multiestructuradas para revestimientos acuosos murales resistentes a la suciedad y a la abrasión húmeda

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polímero con partículas multiestructuradas de estructura y de composición específica para revestimientos acuosos murales resistentes tanto a la suciedad como a la abrasión húmeda.

10 Las dispersiones de la invención permiten una perfecta formación de película durante la coalescencia con una película homogénea y que tiene una cohesión elevada debido al hecho de la estructura controlada de las partículas formadas y de su perfecta reproducibilidad y, por este hecho la predictibilidad de la temperatura mínima de filmificación (TMF). Este excelente control permite en consecuencia resultados controlados y reproducibles, en particular en términos de resistencia a la suciedad y a la abrasión húmeda.

15 La solicitud WO 2011/009560 describe dispersiones acuosas estables que tienen partículas estructuradas bifásicas de núcleo/corteza, con un núcleo P1 duro de Tg1 de 60 a 120 °C y una corteza P2 blanda de Tg2 de -20 a 40 °C y una TMF de 0 a 50 °C, representando P1 de 15 a 60 % sobre P1 + P2 para aplicaciones en los revestimientos acuosos, en particular autorreticulables. A pesar de la muy buena aptitud para la filmificación y el control de este proceso con una buena reproducibilidad de la filmificación y de las características, estas dispersiones necesitan la utilización de monómeros portadores de funciones reticulables post-reticulación, ya sea por autorreticulación o ya sea por adición de agentes reticulantes externos, para alcanzar los niveles de resultados demandados por el mercado, en particular:

- 20 – en términos de resistencia a la abrasión húmeda en las pinturas murales interiores fuertemente cargadas, es decir, con CPV superior a la CPV crítica (CPV: concentración pigmentaria volumétrica), para las cuales el aglutinante debe ser capaz de interactuar fuertemente con los pigmentos y con las cargas, con una buena humectación de dichos pigmentos y cargas.
- 25 – en términos de durabilidad y de resistencia al agua en las pinturas murales exteriores medianamente cargadas (CPV cercana o inferior a la CPV crítica) no autorreticulables, contrariamente al estado de la técnica actual.

Existen otras soluciones para este tipo de aplicaciones, pero utilizan partículas no estructuradas de baja TMF (inferior a 5 °C). Si no son reticulables, como se ha explicado anteriormente, la resistencia a la suciedad es mala.

30 Para superar los inconvenientes del estado de la técnica, se propone, según la presente invención, modificar una dispersión estructurada del estado de la técnica (documento WO 2011/009560) que implica ya una fase P1 de núcleo duro y una fase P2 de corteza blanda.

35 El documento WO2008/028062 describe composiciones de polímero látex de múltiples secuencias que comprende un polímero de semilla, un polímero de núcleo y un polímero de corteza, cuyo látex es adecuado para las pinturas con débil contenido de VOC (compuestos orgánicos volátiles) (< 50 g/l) y que tienen una buena resistencia al bloqueo, un tiempo abierto mejorado y una resistencia aumentada al agua (al reblandecimiento). Para una buena resistencia al bloqueo el polímero de semilla y del núcleo comprenden monómeros que forman polímeros que tienen un carácter duro y una Tg más elevada mientras que el polímero de corteza comprende monómeros que tienen un carácter más blando y una Tg más débil. Para mejorar el tiempo abierto el látex comprende una cantidad conveniente de monómeros hidrófilos necesarios para retener el agua. Para mejorar la resistencia al agua (reblandecimiento al agua) los monómeros hidrófilos se injertan sobre porciones hidrófilas de la corteza o de las capas del núcleo.

40 El documento US 2011/0218291 describe un procedimiento específico para la preparación de dispersiones de las partículas de polímero de núcleo/corteza con alta tasa de sólidos por polimerización en multietapas, y composiciones de molde de PMMA (polimetilmetacrilato) en las cuales, dichas partículas son utilizadas como aditivos modificadores que mejoran la resistencia de las piezas moldeadas.

45 añadiendo una segunda corteza de fase P3 específica de masa molecular controlada y de Tg3 que varía de Tg2 -5 °C a Tg2 + 5 °C y preferiblemente siendo Tg3 igual a Tg2 ± 2 °C, y siendo añadida la fase P3 blanda complementaria y de masa más débil que P2, además de la corteza blanda P2 (que envuelve a P2) en una proporción específica.

50 Así, la solución de la presente invención P1/P2/P3 dura/blanda/blanda permite conseguir fácilmente los resultados deseados citados, es decir, una resistencia elevada a la suciedad y a la abrasión húmeda, esto sin la utilización de sistemas reticulables y sin perder las características que son inherentes a la estructura de partida (P1/P2) así modificada y teniendo una facilidad de realización y una reproducibilidad perfecta de la estructura de la filmificación y de las características. La presente invención busca por lo tanto poner a punto una dispersión estable de TMF controlada para la formulación de revestimientos acuosos que presentan una buena resistencia a la suciedad y a la abrasión húmeda.

55

5 Un primer objetivo de la presente invención se refiere a una dispersión acuosa de polímero con partículas de polímero multiestructuradas y, en particular, que tiene 3 fases (capas) específicas de polímero, P1, P2 y P3 siendo P1 un núcleo duro envuelto por una primera corteza blanda P2, estando P2 envuelta por una segunda corteza blanda P3 de Mn (masa molecular en número) más débil medida por cromatografía de exclusión estérica (o GPC) en THF con patrón de poliestireno, que no excede de 150.000, preferiblemente que varía de 1000 a 150.000.

El segundo objetivo de la invención se refiere a un procedimiento específico de preparación de dicha dispersión con etapas específicas.

A continuación, la invención incluye una composición de dispersión acuosa de polímero que comprende al menos una dispersión acuosa de polímero según la invención.

10 También forma parte de la invención una composición de revestimiento que comprende al menos una dispersión acuosa de polímero y al menos una composición de dispersión acuosa de polímero como se definen según la invención.

15 La invención incluye también la utilización de una dispersión tal como se define según la invención como un aglutinante orgánico para revestimientos acuosos y, por último, un revestimiento que resulta de la utilización de dicha dispersión o de dicha composición de dispersión.

Por lo tanto, el primer objetivo de la invención se refiere a una dispersión acuosa de polímero a base de partículas de polímero multiestructuradas (al menos 3 fases distintas de polímero) comprendiendo dicha partícula:

20 – una fase de polímero como núcleo, a base de un polímero P1 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M1, teniendo P1 una temperatura de transición vítrea Tg1 (calculada según Fox) que va de 60 a 120 °C, preferiblemente de 60 a 100 °C,

– una segunda fase de polímero que envuelve dicho núcleo, a base de un polímero P2 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M2, teniendo P2 una temperatura de transición vítrea Tg2 (calculada según Fox) que va de -60 a 40 °C, preferiblemente de -30 a 30 °C,

25 – una tercera fase externa de polímero (o corteza) que envuelve dicha fase P2 a base de un polímero P3 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M3, teniendo P3 una temperatura de transición vítrea Tg3 calculada según Fox y que va de Tg2 -5 °C a Tg2 + 5 °C, preferiblemente siendo Tg3 igual a Tg2 (± 2 °C) y una masa molecular media en número Mn que no sobrepasa 150.000, preferiblemente que va de 1000 a 150.000, medida por cromatografía de exclusión estérica o GPC en THF, con patrón de poliestireno,

30 siendo las proporciones en peso con respecto al peso total de polímero P1 + P2 + P3:

– para P1 de 5 a 50 %

– para P2 de 40 a 85 %, preferiblemente de 45 a 80 %

– para P3 de 5 a 25 %, preferiblemente de 10 a 20 %

35 y siendo la suma de dichas proporciones en peso (P1 + P2 + P3) igual a 100 % y en donde dicha composición M3 de la que resulta P3 y eventualmente dicha M2 de la que resulta P2 comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado portador además de su insaturación etilénica de al menos un grupo funcional X seleccionado entre: acetoacetoxi, alcoxisilano, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico, ureido y preferiblemente entre: acetoacetoxi, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico o ureido.

Preferiblemente, los polímeros de las fases P1 y P2 tienen Mn muy superiores a 150.000, más particularmente cercanas o superiores a 1.000.000.

Más particularmente, P3 es menos hidrófobo que P2 e incluso más particularmente P2 es más hidrófobo que P1.

45 En general, un monómero "hidrófobo" es un monómero que tiene poca afinidad por el agua o que es poco soluble en agua. Un método de estimación de esta hidrofobia es el de medir el coeficiente de reparto de la sustancia a evaluar, entre el octanol y el agua, con la hidrofobia expresada como el logaritmo del coeficiente de reparto. El valor de hidrofobia log Kow para un monómero es una estimación calculada del logaritmo del coeficiente de reparto (log P) entre el octanol y el agua por el método de contribución de los átomos y de los fragmentos estructurales de la molécula, utilizando para esta estimación el software KowWin de SRC (Syracure Research Corporation). Esta metodología fue descrita por W. M. Meylan and P.H. Howard en 1995 en "Atom/fragment contribution method for

50 estimating octanol-water partition coefficients" en Pharm. Sci. 84: 83-92. El coeficiente de reparto P corresponde a la

relación de la concentración química en la fase octanol con respecto a la concentración química en la fase acuosa en un sistema con dos fases en equilibrio.

5 Con respecto a un copolímero, en particular tal como un polímero definido según la invención, el valor global de hidrofobia según la invención, basado en el logaritmo del coeficiente de reparto en octanol/agua, se define como el valor medio en peso sobre el conjunto de los monómeros componentes de dicho polímero y, en particular, se estima por la media en peso sobre el conjunto de monómeros componentes, calculados los valores log Kow individuales por el método KowWin, como se ha descrito antes y corresponde, por lo tanto, según esta definición a :

valor global de hidrofobia: $\sum [x_i \cdot (\log Kow)_i]$

siendo,

10 \sum : suma de los i monómeros componentes

x_i : fracción en peso del monómero i en dicho copolímero,

$(\log Kow)_i$: valor de hidrofobia calculado por el método KowWin para dicho monómero i, correspondiendo Kow al coeficiente calculado de reparto en octanol/agua y siendo logKow el logaritmo de este coeficiente.

15 La dispersión de la invención se obtiene, en particular, por polimerización en emulsión de dicha composición M1, realizada en presencia de tres tensioactivos aniónicos, de los cuales un tensioactivo aniónico está en una composición de monómeros de semilla M0 y dos tensioactivos diferentes en la composición de monómeros M'1, correspondiendo la composición global resultante de M0 y M'1 a dicha composición M1 de monómeros y dicha polimerización en emulsión de dicha composición M2 se realiza en presencia de al menos dos tensioactivos de los cuales un tensioactivo es no iónico, preferiblemente seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxilados y el otro es

20 aniónico y puede ser idéntico o diferente con respecto a uno de los dos tensioactivos definidos antes para M1, más particularmente idéntico o diferente al de la composición de semilla M0.

Como tensioactivos aniónicos adecuados para ser utilizados en M0, M'1 y M2, se pueden citar los tensioactivos portadores de un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato o fosfinato, en particular entre los siguientes:

- 25
- sulfosuccinatos de alquilo C₈-C₁₈, eventualmente alcoxilados (diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes C₈-C₁₈, eventualmente alcoxilados)
 - sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato o fosfinato de alquilo C₈-C₁₈, preferiblemente C₉-C₁₄, eventualmente alcoxilados
 - sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato o fosfinato de alquil-arilo (arilo sustituido con alquilo) con alquilo C₈-C₁₈, eventualmente alcoxilado.

30 Cuando dichos alquilos están alcoxilados, la unidad alcoxi puede ser etoxi y/o propoxi, siendo etoxi la unidad alcoxi más preferida. El número de unidades alcoxi puede variar de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 10.

Más particularmente, dicho tensioactivo aniónico se selecciona entre dodecilsulfonato, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de sodio etoxilado, isotridecilsulfato de sodio etoxilado, laurilfosfato de amonio etoxilado o los sulfosuccinatos y más preferiblemente entre los sulfosuccinatos. Preferiblemente, al menos uno de dichos

35 tensioactivos aniónicos en M1 y M2 es portador de al menos un grupo sulfosuccinato (o es un sulfosuccinato).

Según una opción particularmente preferida de la dispersión de la invención, dicha composición M2 y, en consecuencia, dicho polímero P2 que resulta de M2 comprende al menos un agente de transferencia hidrosoluble. Aún más particularmente, dicha composición M3 y, en consecuencia, dicho polímero P3 que resulta de M3 comprende al menos dos agentes de transferencia de los cuales uno es agente de transferencia hidrosoluble, es decir, soluble en agua y uno es agente de transferencia liposoluble, es decir, soluble en fase orgánica, es decir, en la

40 composición de los monómeros M3. Incluso más preferiblemente en tal caso, la relación en peso del agente de transferencia hidrosoluble sobre el liposoluble para el conjunto de las fases P2 y P3 (P2 + P3) es inferior a 10 y preferiblemente es inferior a 5. Preferiblemente, dichos agentes de transferencia se seleccionan entre los mercaptanos.

45 Como agentes de transferencia hidrosolubles adecuados se pueden citar los agentes de transferencia que comprenden un grupo iónico o ionizable con un número pequeño de átomos de carbono, por ejemplo de al menos 4 átomos de carbono.

Como agentes de transferencia liposolubles adecuados se pueden citar los agentes de transferencia que comprenden un número elevado de átomos de carbono, por ejemplo, al menos 6 átomos de carbono. Como grupos

50 iónicos o ionizables, se pueden citar los grupos -CO₂H o -SO₃H o sus sales.

Según una opción particular de la presente invención, dicha composición M3 de la que se deriva P3 y eventualmente dicha composición M2 de la que deriva P2 comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado portador

además de su insaturación etilénica de al menos un grupo funcional X seleccionado entre: acetoacetoxi, alcoxisilano, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico, ureido, no constituyendo estos grupos funcionales sitios de reticulación, pero aportando por ejemplo, una mejor aptitud para la formulación, una afinidad para los pigmentos o las cargas y una mejor adhesión sobre sustratos difíciles. Más preferiblemente, dichos grupos funcionales X se seleccionan entre:

5 Cuando dichos alquilos están alcoxilados, la unidad alcoxi puede ser etoxi y/o propoxi, siendo etoxi la unidad alcoxi más preferida. El número de unidades alcoxi puede variar de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 10.

10 Más particularmente, dicho tensioactivo aniónico se selecciona entre dodecilsulfonato, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de sodio etoxilado, isotridecilsulfato de sodio etoxilado, laurilfosfato de amonio etoxilado o los sulfosuccinatos y más preferiblemente los sulfosuccinatos. Preferiblemente, al menos uno de dichos tensioactivos aniónicos en M1 y M2 es portador de al menos un grupo sulfosuccinato (o es un sulfosuccinato).

15 Según una opción particularmente preferida de la dispersión de la invención, dicha composición M2 y, en consecuencia, dicho polímero P2 que resulta de M2 comprende al menos un agente de transferencia hidrosoluble. Aún más particularmente, dicha composición M3 y, en consecuencia, dicho polímero P3 que resulta de M3 comprende al menos dos agentes de transferencia de los cuales un agente de transferencia es hidrosoluble, es decir, soluble en agua y un agente de transferencia es liposoluble, es decir, soluble en fase orgánica, es decir, en la composición de los monómeros M3. Incluso más preferiblemente en tal caso, la relación en peso del agente de transferencia hidrosoluble sobre el liposoluble para el conjunto de fases P2 y P3 ($P2 + P3$) es inferior a 10 y preferiblemente es inferior a 5. Preferiblemente, dichos agentes de transferencia se seleccionan entre los mercaptanos.

20 Como agentes de transferencia hidrosolubles adecuados se pueden citar los agentes de transferencia que comprenden un grupo iónico o ionizable con un número pequeño de átomos de carbono, por ejemplo de al menos 4 átomos de carbono.

25 Como agentes de transferencia liposolubles adecuados se pueden citar los agentes de transferencia que comprenden un número elevado de átomos de carbono, por ejemplo, al menos 6 átomos de carbono. Como grupos iónicos o ionizables, se pueden citar los grupos $-CO_2H$ o $-SO_3H$ o sus sales.

Dichos grupos funcionales X no constituyen sitios de reticulación, pero aportan por ejemplo, una mejor aptitud para la formulación, una afinidad para los pigmentos o las cargas y una mejor adhesión sobre sustratos difíciles. Más preferiblemente, dichos grupos funcionales X se seleccionan entre:

30 puede variar de 0,002 a 0,5, preferiblemente de 0,005 a 0,5, más preferiblemente de 0,01 a 0,5 y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,5.

35 Según una posibilidad preferida, dichos polímeros P1, P2 y P3 son resultantes respectivamente de dichas composiciones de monómeros M1, M2 y M3, constituidas exclusivamente de monómeros (met)acrílicos o de mezclas de monómeros (met)acrílicos con al menos un monómero de vinilo aromático, siendo el estireno el monómero de vinilo aromático preferido.

40 Según otra posibilidad particular, dicho polímero P1 es resultante de una composición de monómeros M1, que comprende al menos un monómero como agente reticulante interno. Esto significa que dicho agente reticulante tiene al menos dos insaturaciones etilénicas polimerizables durante la polimerización en emulsión de dicha composición M1 para llevar a un polímero P1 reticulado. Como ejemplo adecuado de agente reticulante, se pueden citar los monómeros multifuncionales de funcionalidad en grupos acrílicos, alílicos o vinílicos de al menos 2. Como ejemplos adecuados de agentes reticulantes internos acrílicos se pueden citar di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano. El término "acrílicos" significa en la presente memoria tanto acrílicos como metacrílicos y el término "acrilatos" significa tanto acrilatos como metacrilatos. Dos grupos diferentes pueden estar presentes también en un agente mixto. Como ejemplo de agente reticulante mixto, se puede citar el metacrilato de alilo. Como agente reticulante interno vinílico adecuado se puede citar un monómero vinílico portador de al menos dos insaturaciones vinílicas, como por ejemplo los di y tri-vinilbencenos.

50 El segundo objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión tal como se ha definido antes según una de las variantes de la invención, cuyo procedimiento comprende las siguientes etapas de polimerización en emulsión:

- i) una etapa de siembra que comprende una prepolimerización en emulsión de una composición de monómeros de semilla M0, teniendo las partículas de semilla un tamaño inferior o igual a 30 nm y representando una proporción en peso que va de 2 a 25 % y preferiblemente de 5 a 20 % del peso de dicha fase de polímero P1,
- 55 ii) una etapa de polimerización en emulsión de una composición de monómeros M'1 que da un polímero P'1, que constituye así con el polímero de semilla P0 obtenido en la etapa i) dicha fase de polímero P1 de dicho núcleo de partícula, siendo dicha composición de monómeros M'1 idéntica o diferente de dicha composición de semilla

M0 (y si es idéntica a M0, corresponde a la de dichos monómeros M1) y correspondiendo su composición global media en peso (M0 + M'1) a la de dichos monómeros M1, opcionalmente el producto de esta etapa ii) (dispersión), puede ser almacenado y utilizado de manera diferida en el tiempo, como materia prima para la siguiente etapa iii), es decir, para la adición y polimerización de dicha composición de monómeros M2,

- 5 iii) una etapa de polimerización en emulsión de una composición de monómeros M2 que da lugar a dicha fase de polímero P2, comprendiendo inicialmente dicha etapa iii) una siembra, eventualmente en presencia de un agente de transferencia hidrosoluble,
- 10 iv) una etapa de polimerización en emulsión de una composición M3 de monómeros que da lugar a dicha fase de polímero P3, eventualmente en presencia de dos agentes de transferencia, uno hidrosoluble y el otro liposoluble, preferiblemente seleccionado entre los mercaptanos, para obtener dicho polímero P3 en una capa externa.

La composición global media en peso de la mezcla M0 + M'1 corresponde a la composición de dichos monómeros M1 a partir de los cuales resulta dicha fase de polímero P1.

- 15 Opcionalmente, el producto de esta etapa ii) (dispersión) se puede almacenar y utilizar de manera diferida en el tiempo como materia prima para la siguiente etapa iii), es decir, para la adición y polimerización de dicha composición de monómeros M2.

Según una primera variante de dicho procedimiento:

- 20 – la etapa de siembra i) se realiza en presencia de 0,01 a 0,5 %, preferiblemente de 0,05 a 0,2 % en peso de un tensioactivo aniónico (siendo considerado el producto tensioactivo seco, es decir, al 100 % de tensioactivo) con respecto al peso total de P1 + P2 + P3
- 25 – la etapa de polimerización en emulsión ii) de la composición de monómeros M'1 se realiza en presencia de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso con respecto al peso total de P1 + P2 + P3, de un primer tensioactivo aniónico, que es idéntico o diferente al de la semilla M0, es decir, el utilizado en la etapa de siembra i), pero si es idéntico esto significa que se añade a dicha etapa ii) y de un segundo tensioactivo aniónico diferente del primero de esta etapa ii), siendo la proporción en peso de estos dos tensioactivos aniónicos de la fase P1 de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % con respecto al peso total de P1 + P2 + P3
- 30 – la etapa de polimerización en emulsión iii) de la composición de monómeros M2 se realiza en presencia de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,2 a 2,5 % en peso con respecto al peso total de P1 + P2 + P3, de al menos dos tensioactivos a) y b), siendo a) un primer tensioactivo no iónico seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxilados, más preferiblemente alcoholes grasos C₁₂-C₁₆ alcoxilados, aún más preferiblemente con unidades etoxi y/o propoxi como unidades alcoxi, en particular unidades etoxi y más particularmente siendo el número de dichas unidades alcoxi de 3 a 50 y aún más particularmente de 5 a 40 unidades etoxi y siendo b) un tensioactivo aniónico que puede ser idéntico o diferente de los de la etapa ii), comprendiendo dicha etapa iii) inicialmente una siembra y, opcionalmente, en presencia de al menos un agente de transferencia hidrosoluble
- 35 – la etapa de polimerización iv) de dicha composición M3 se realiza en presencia o ausencia de tensioactivos y si se realiza en presencia de tensioactivos en las mismas condiciones que las de la etapa iii) y opcionalmente en presencia de al menos dos agentes de transferencia de los cuales uno es hidrosoluble y uno liposoluble.

Más particularmente, en relación con dicho procedimiento según la invención:

- 40 – las etapas i) y ii) se realizan a una temperatura de 75 a 90 °C
- la etapa de polimerización iii) de dicha composición de monómeros M2 como la etapa de polimerización iv) de dicha composición de monómeros M3 se realiza a una temperatura inferior a Tg1, cuando dicho procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica.

- 45 Más preferiblemente, en relación con dicho procedimiento, la etapa ii) de polimerización en emulsión de la composición global de monómeros M1 que da dicho polímero P1 y la etapa iii) de polimerización en emulsión de dicha composición de monómeros M2 que da dicho polímero P2 van seguidas de un nivel de conversión de al menos el 95 %, más preferiblemente de al menos el 98 % y aún más preferiblemente del 100 %, antes de la adición de dicha composición de monómeros M3.

- 50 El tercer objetivo de la invención se refiere a una composición de dispersión acuosa de polímero, cuya composición comprende al menos una dispersión acuosa tal como se define según una de las variantes definidas anteriormente según la invención u obtenida por el procedimiento tal como se define según la invención.

Según un caso particular y preferido en dicha composición de dispersión, dicha dispersión es una dispersión tal como se ha definido anteriormente que incluye, en P3 y eventualmente en P2, monómeros funcionalizados con X.

- Según una variante particularmente preferida, dicha composición de dispersión acuosa de polímero comprende, además de dicha dispersión según la invención, al menos otra dispersión acuosa de polímero, siendo preferiblemente dicha otra dispersión, una dispersión de resinas o de polímeros seleccionada entre: dispersión de poliésteres saturados y/o insaturados, preferiblemente a base de poliésteres insaturados y más preferiblemente dispersión de resinas alquídicas modificadas o no modificadas, dispersión (emulsión) de copolímeros acrílicos, incluidos copolímeros puramente acrílicos y estireno-acrílicos, dispersión de copolímeros vinílicos, dispersión de oligómeros acrílicos acrilados, dispersión de poliuretanos incluidos poliuretanos insaturados, en particular acrilados, dispersión de resinas de hidrocarburos o dispersión de resinas de colofonia, incluidos ésteres de colofonia o dispersión de resinas modificadas con colofonia.
- 5
- 10 Entre las dispersiones de alquidos se incluyen las dispersiones de alquidos modificadas, en particular modificadas por monómeros acrílicos o por monómeros de vinilo aromáticos como el estireno o por unidades de uretano o por unidades de amida o modificadas por colofonia y en particular corta en aceite. Más particularmente, dicho alquido es de origen biológico con respecto a las materias primas utilizadas. Una de tales resinas de origen biológico está descrita en particular en el documento WO 2012/042153.
- 15 Dicha composición de dispersiones acuosas de la invención se puede preparar por la mezcla de dichas dispersiones efectuada a la temperatura de síntesis de la dispersión acuosa según la invención o a una temperatura inferior.
- Según otra opción, dicha composición de dispersión de polímero comprende una dispersión según la invención como se ha definido anteriormente con P3 y eventualmente con P2 resultantes de las composiciones de monómeros respectivas, que comprenden para P3 y eventualmente para P2, monómeros funcionalizados con X entre
- 20 acetoacetoxi, alcoxisilano, carboxi/anhídrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico y preferiblemente acetoacetoxi, carboxi/anhídrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico.
- Otro objetivo de la invención se refiere a una composición de revestimiento, en particular una composición acuosa de revestimiento, cuya composición comprende al menos una dispersión acuosa tal como la definida según la
- 25 invención como se ha descrito anteriormente u obtenida por un procedimiento tal como se ha definido según la invención o dicha composición de revestimiento comprende al menos una composición de dispersión tal como la definida según la invención anteriormente.
- Más particularmente, dicha composición de revestimiento no comprende ningún agente de coalescencia. Esto significa que no hay necesidad de tal agente para la coalescencia y la filmificación teniendo en cuenta la estructura
- 30 específica de la partícula ligada al procedimiento específico de preparación utilizado.
- Otro objetivo incluido en la presente invención es la utilización de una dispersión acuosa según la invención u obtenida por un procedimiento según la invención, como aglutinante orgánico para revestimientos acuosos, es decir, en las composiciones acuosas de revestimiento.
- Más particularmente, esta utilización se puede referir a revestimientos acuosos.
- 35 Dicha utilización se refiere preferiblemente a revestimientos industriales, en particular revestimientos de protección y/o revestimientos decorativos, más particularmente seleccionados entre: pinturas, barnices, acabados esmaltados, imprimaciones, tintas, adhesivos y/o revestimientos de acabado (capas superiores), de estanqueidad, de tratamiento de vidrio, de tratamiento de fibras, en particular de textiles, de tratamiento de telas tejidas o sin tejer.
- Según una opción particular, dicha utilización se refiere a revestimientos de protección seleccionados entre
- 40 revestimientos de protección mecánica y/o química para sustratos, en particular entre los sustratos: metal, concreto, fibrocemento, yeso, madera, cartón, plástico, material compuesto, vidrio, fibras (huecas o no), textiles, telas tejidas o no tejidas (sintéticas o celulósicas), cuero.
- Más particularmente y de manera preferida, dicha dispersión de polímero se utiliza para revestimientos acuosos, resistentes a la suciedad y/o la abrasión húmeda.
- 45 Finalmente, la invención incluye también un revestimiento en particular no reticulado como producto terminado, resultante de la utilización de al menos una dispersión tal como la descrita anteriormente según la invención u obtenida por un procedimiento de la invención tal como como se ha descrito anteriormente o de la utilización de una composición de dispersión tal como la descrita según la invención anteriormente. Más particularmente, dicho revestimiento no está reticulado.
- 50 Los ejemplos que se exponen a continuación se presentan a título de ilustración de la invención y de sus características y en ningún caso limitan la invención.
- A) Descripción de las materias primas, de la preparación de la dispersión
- 1) Materias primas de preparación de las dispersiones (véase la tabla 1 a continuación)

Tabla 1: Materias primas utilizadas en la síntesis de las dispersiones

Constituyentes	Funciones	Naturaleza química	Proveedores
Aerosol® A102	Tensioactivo	Sulfosuccinato de alcohol graso etoxilado, sal de sodio (C ₁₀ -C ₁₂) solución al 30 % en agua	Cytec
Disponil® FES 32	Tensioactivo	Sulfato de alcohol graso poliglicol éter, sal de sodio solución al 31 % en agua	Cognis
Emulan®TO 4070	Tensioactivo	Alcohol graso etoxilado secundario con 40 OE, 70 %	BASF
SR 238	Reticulante	Diacrilato de hexanodiol	Sartomer
ABu	Monómero	Acrilato de butilo	Arkema
MAM	Monómero	Metacrilato de metilo	Arkema
AA	Monómero	Ácido acrílico	Arkema
AMA	Monómero	Ácido metacrílico	Arkema
nDDM	Mercaptano	N-dodecilmercaptano	Acros
MAA	Mercaptano	Ácido mercaptoacético	Acros
Na ₂ S ₂ O ₈	Peróxido	Persulfato de sodio	Aldrich
TBHP	Peróxido	Hidroperóxido de terc-butilo al 70 %	Aldrich
SFS	Reductor	Formaldehído sulfoxilato de sodio	Bruggeman
NH ₃	Neutralización	Hidróxido de amonio	Prolabo
Acticida MBS	Biocida	Solución acuosa de metilisotiazolina (MIT) y de bencisotiazolinona (BIT) (2,5 % MIT/2,5 % BIT)	Thor

Las Tg de las fases P1, P2 y P3 se calculan según la relación de Fox a partir de los valores Tg de los homopolímeros, indicados a continuación:

Monómero	Abreviatura	Tg (°C)
Ácido acrílico	AA	106
Ácido metacrílico	AMA	228
Acrilato de butilo	Abu	-54
Metacrilato de metilo	MAM	105

5

En el caso del ensayo descrito a continuación según la invención, las Tg calculadas, los % en peso y las Mn de las diferentes fases se indican en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2: Tg calculadas, % en peso y Mn de las fases P1, P2 y P3

	P1	P2	P3
Tg Fox en °C	63	-8	-6
% en peso vs (P1 + P2 + P3)	40,0	47,8	12,2
Mn	≥ 1.10 ⁶	≥ 1.10 ⁶	1.10 ³ -1,5.10 ⁵

10

2) Procedimiento para la preparación de las dispersiones estudiadas en la presente memoria

El procedimiento presentado a continuación se refiere a la síntesis de la dispersión del ejemplo descrito según la invención.

2.1) Material utilizado

- Se utiliza un reactor de acero de 10 L (capacidad interna), equipado con una camisa doble, provisto de una agitación eficaz (vórtex), un refrigerante con triple flujo, un control y una regulación de la temperatura de la materia. El reactor comprende el número de conexiones de entradas necesarias para la introducción por separado de los diferentes componentes, así como una entrada destinada a la inertización con nitrógeno del conjunto. La estanqueidad se comprueba antes de cada síntesis. La instalación está equipada con un sistema que permite controlar los caudales de entrada de los componentes. La polimerización es del tipo semi-lote a presión atmosférica.
- 5 2.2) Preparación de la carga inicial en el fondo del tanque.
- Se solubilizan 120 g de Disponil® FES 32 en 3116 g de agua desmineralizada en el fondo del tanque. La temperatura del fondo del tanque se eleva a 80 °C.
- 10 2.3) Preparación de la semilla M0 para P0
- Mezclar 113,4 g de MAM + 25,2 g de ABu.
- 2.4) Preparación de la preemulsión M'1 para P'1
- Se dispersan 40 g de Aerosol® A102 y 66,67 g de Disponil® FES 32 en 325,33 g de agua desmineralizada con buena agitación.
- 15 Se añaden sucesivamente y con buena agitación:
- 1146,6 g de MAM
 - 254,8 g de ABu
 - 40 g de HDDA
 - 20 g de AMA
- 20 La preemulsión M'1 así formada es blanca y estable y se mantendrá bajo una ligera agitación.
- Se utilizará M'1 para la síntesis del núcleo de la partícula P1, compuesto de P0 y P'1 ($P1 = P0 + P'1$).
- 2.5) Preparación de la preemulsión M2 para P2
- Se dispersan 31,87 g de Aerosol® A102, 59,75 g de Emulan® TO 4070 en 371,7 g de agua con buena agitación.
- Se añaden sucesivamente y bajo agitación:
- 25
- 669,2 g de MAM
 - 1147,2 g de ABu
- Se obtiene una preemulsión blanca y estable.
- Se toma el 6,32 % de esta preemulsión, esto es 144 g, y se utiliza para realizar una siembra antes de la colada del resto para P2.
- 30 Después, se añaden a la preemulsión, siempre con buena agitación:
- 87,64 g de AMA
 - 6 g de MAA
 - 54 g de agua de enjuague
- Esta preemulsión blanca y estable servirá para la síntesis de la primera corteza de la partícula P2.
- 35 2.6) Preparación de la preemulsión M3 para P3.
- Se dispersan 8,13 g de Aerosol® A102, 15,25 g de Emulan® TO 4070 en 113,26 g de agua con buena agitación.
- Se añaden sucesivamente y bajo agitación:
- 40
- 170,80 g de MAM
 - 292,80 g de ABu
 - 22,36 g de AMA

- 10 g de AA
- 2 g de MAA
- 18 g de agua de enjuague
- 0,8 g de nDDM

5 Esta preemulsión blanca y estable servirá para la síntesis de la segunda corteza de la partícula P3.

2.7) Procedimiento de polimerización

i) Siembra P0

En el fondo del tanque estando la carga inicial estable a 80 °C, se introduce para la siembra de P0 la mezcla de 113,4 g de MAM y 25,2 g de ABu.

10 Una vez estabilizada la temperatura, se añade el 100 % de la solución de persulfato de sodio, es decir, 14 g disueltos en 266 g de agua. El máximo de exotermia marca el final de esta etapa, el tamaño de partícula es de aproximadamente 30 nm y la conversión es superior al 70 %.

ii) Síntesis del núcleo P1

La introducción de la preemulsión P'1 dura 120 minutos a una temperatura de polimerización de 80 °C.

15 La temperatura se mantiene durante 60 minutos adicionales a 80 °C. Al final de este curado térmico, el medio de reacción se enfría a 65 °C. La conversión se acerca entonces al 100 %.

iii) Síntesis de la corteza P2

A 65 °C, se introduce en el reactor la siembra constituida por 144 g de la fracción M2 (tal como se describe en el punto 2.5)). Se mezcla durante al menos 5 minutos.

20 Inicio de las introducciones separadas:

- la totalidad (el resto) de la preemulsión M2 (sin la siembra ya añadida)
- el 100 % de una solución de TBHP, es decir, 4,28 g en 18,8 g de agua
- el 100 % de una solución de SFS, es decir, 3 g en 72 g de agua

25 Durante las coladas que duran 120 minutos, la temperatura del medio se mantiene a 65 °C. Esta etapa es seguida por un post-curado que dura 10 minutos a 65 °C. La conversión se acerca entonces al 100 %.

iv) Síntesis de la corteza P3

A 65 °C, introducciones:

- 100 % de la preemulsión de P3 en 30 minutos.
- 100 % de una solución de TBHP, es decir, 1,43 g en 6,3 g de agua en 45 minutos
- 30 - 100 % de una solución de SFS, es decir, 1 g en 24 g de agua en 45 minutos

Esta etapa es seguida por un post-curado que dura 30 minutos a 65 °C. La conversión se acerca entonces al 100 %.

v) Adiciones finales

35 Después de enfriar hacia 30-35 °C, la dispersión se neutraliza primero con buena agitación (vórtex) mediante la adición de una solución de amoníaco al 28 %, aproximadamente 4,5 g por kg de látex, añadidos en aproximadamente 30 minutos. El pH estará comprendido entre 8 y 9.

Después de 60 minutos de agitación, se añade un sistema biocida. A continuación se filtra sobre tela de 100 µm y se caracteriza porque:

- El pH es 8
- El extracto seco es de 46 %.
- 40 - La viscosidad es de 70 mPa.s

- El tamaño de partícula final es de aproximadamente 85 nm.
- La TMF medida es de 9 ° C.

3) Métodos y ensayos utilizados

a) pH

5 El pH de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 976.

b) Extracto seco

El extracto seco de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 3251.

c) Viscosidad

La viscosidad de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 2555.

10 d) Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas se mide por espectroscopia de correlación de fotones (PCS) con ayuda de un aparato N4+ de Beckman Coulter. La muestra se diluye (3 a 5 gotas de emulsión en 50 ml de agua) en un tanque de poliestireno con ayuda de agua desionizada sobre un filtro de acetato de celulosa de 0,22 µm. El tamaño de partícula se mide a una temperatura de 25 °C, con un ángulo de medida de 90° y una longitud de onda del láser de 633 nm.

15

e) Temperatura mínima de formación de película (TMF)

La TMF de las dispersiones acuosas se mide según la norma ISO 2115.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímero a base de partículas de polímero multiestructuradas (al menos 3 fases distintas de polímero) caracterizada porque dicha partícula comprende:

- 5 – una fase de polímero como núcleo, a base de un polímero P1 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M1, teniendo P1 una temperatura de transición vítrea Tg1 calculada según Fox que va de 60 a 120 °C, preferiblemente de 60 a 100 °C,
- 10 – una segunda fase de polímero que envuelve dicho núcleo, a base de un polímero P2 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M2, teniendo P2 una temperatura de transición vítrea Tg2 calculada según Fox que va de -60 a 40 °C, preferiblemente de -30 a 30 °C,
- 15 – una tercera fase de polímero externa (o corteza) que envuelve dicha fase P2 a base de un polímero P3 que resulta de la polimerización en emulsión de una composición de monómeros M3, teniendo P3 una temperatura de transición vítrea Tg3 calculada según Fox, que va de Tg2 -5 °C a Tg2 + 5 °C, y preferiblemente siendo Tg3 igual a Tg2 (± 2 °C) y una masa molecular media en número Mn medida por cromatografía de exclusión estérica con patrón de poliestireno que no sobrepasa 150.000, preferiblemente que va de 1000 a 150.000,

siendo las proporciones en peso con respecto al peso total de polímero P1 + P2 + P3:

- para P1 de 5 a 50 %
- para P2 de 40 a 85 %, preferiblemente de 45 a 80 %
- para P3 de 5 a 25 %, preferiblemente de 10 a 20 %
- 20 y siendo la suma de dichas proporciones en peso (P1 + P2 + P3) igual a 100 % y

en donde dicha composición M3 de la que resulta P3 y eventualmente dicha composición M2 de la que resulta P2 comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado portador además de su insaturación etilénica, de al menos un grupo funcional X seleccionado entre: acetoacetoxi, alcoxisilano, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico, ureido y preferiblemente entre: acetoacetoxi, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imidazol, carbonato cíclico o ureido.

25

2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada porque dicha polimerización en emulsión de dicha composición M1 se realiza en presencia de tres tensioactivos aniónicos de los cuales un tensioactivo aniónico está en una composición de monómeros de semilla M0 y dos tensioactivos diferentes en una composición de monómeros M'1, correspondiendo la composición global resultante de M0 y de M'1 a dicha composición M1 de monómeros, y en donde dicha polimerización en emulsión de dicha composición M2 se realiza en presencia de al menos dos tensioactivos de los cuales uno es no iónico, preferiblemente seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxlados y el otro es aniónico y puede ser idéntico o diferente con respecto a uno de los dos tensioactivos definidos anteriormente para M1, y en donde al menos uno de dichos tensioactivos aniónicos en M1 y M2 es portador de al menos un grupo sulfosuccinato.

30

35

3. Dispersión según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque dicha composición M2 y en consecuencia dicho polímero P2 que resulta de M2 comprende al menos un agente de transferencia hidrosoluble, y

40 porque dicha composición M3 y, en consecuencia, dicho polímero P3 que resulta de M3 comprende al menos dos agentes de transferencia de los cuales uno es hidrosoluble y uno liposoluble y la relación en peso del agente de transferencia hidrosoluble sobre el liposoluble para el conjunto de las fases P2 y P3 (P2 + P3) es inferior a 10 y preferiblemente inferior a 5.

4. Dispersión según la reivindicación 3, caracterizada porque el índice de grupos X expresado en mmoles/g de polímero (polímero: P1 + P2 + P3) varía de 0,002 a 0,5, preferiblemente de 0,005 a 0,5, más preferiblemente de 0,1 a 0,5 y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,5.

45 5. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dichos polímeros P1, P2 y P3 son resultantes respectivamente de dichas composiciones de monómeros M1, M2 y M3, constituidas exclusivamente de monómeros (met)acrílicos o de mezclas de monómeros (met)acrílicos con al menos un monómero de vinilo aromático, siendo el estireno el monómero de vinilo aromático preferido y en donde dicho polímero P1 es resultante de una composición de monómeros M1 que comprende al menos un monómero como agente reticulante interno.

50 6. Procedimiento de preparación de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas de polimerización en emulsión:

- i) una etapa de siembra que comprende una prepolimerización en emulsión de una composición de monómeros de semilla M0, teniendo las partículas de semilla un tamaño inferior o igual a 30 nm y representando una proporción en peso que va de 2 a 25 % y preferiblemente de 5 a 20 % del peso de dicha fase de polímero P1,
- 5 ii) una etapa de polimerización en emulsión de una composición de monómeros M'1 que da un polímero P'1, que constituye así con el polímero de semilla P0 obtenido en la etapa i) dicha fase de polímero P1 de dicho núcleo de partícula, siendo dicha composición de monómeros M'1 idéntica o diferente de dicha composición de semilla M0 y correspondiendo su composición global media en peso (M0 + M'1) a la de dichos monómeros M1 y opcionalmente el producto de esta etapa ii) (dispersión), puede ser almacenado y
10 utilizado de manera diferida en el tiempo, como materia prima para la siguiente etapa iii),
- iii) una etapa de polimerización en emulsión de una composición de monómeros M2 que da lugar a dicha fase de polímero P2, comprendiendo inicialmente dicha etapa iii) una siembra y eventualmente en presencia de un agente de transferencia hidrosoluble,
- 15 iv) una etapa de polimerización de una composición M3 de monómeros que da lugar a dicha fase de polímero P3, con el fin de obtener dicho polímero P3 en una capa externa, eventualmente en presencia de dos agentes de transferencia, con preferencia entre los mercaptanos, uno hidrosoluble y el otro liposoluble.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque:

- 20 - la etapa de siembra i) se realiza en presencia de 0,01 a 0,5 %, preferiblemente de 0,05 a 0,2 % en peso de dicho tensioactivo aniónico (producto tensioactivo (TA) seco, al 100 %) con respecto al peso total de P1 + P2 + P3
- 25 - la etapa de polimerización ii) de la composición de monómeros M'1 se realiza en presencia de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso con respecto al peso total de P1 + P2 + P3, de un primer tensioactivo aniónico, que es idéntico o diferente al de la semilla M0, y de un segundo tensioactivo aniónico diferente del primero de esta etapa ii), siendo la proporción en peso de estos dos tensioactivos aniónicos de la fase P1 de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % con respecto al peso total de P1 + P2 + P3
- 30 - la etapa de polimerización iii) de la composición de monómeros M2 se realiza en presencia de 0,1 a 3 %, preferiblemente de 0,2 a 2,5 % en peso con respecto al peso total de P1 + P2 + P3, de al menos dos tensioactivos a) y b), siendo a) un primer tensioactivo no iónico seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxilados, preferiblemente seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxilados, más preferiblemente alcoholes grasos C₁₂-C₁₆ alcoxilados, aún más preferiblemente con unidades etoxi y/o propoxi como unidades alcoxi, en particular unidades etoxi y más particularmente siendo el número de dichas unidades alcoxi de 3 a 50 y aún más particularmente de 5 a 40 unidades etoxi y siendo b) un tensioactivo aniónico que puede ser idéntico o diferente de los de la etapa ii), comprendiendo inicialmente dicha etapa iii) una siembra y, opcionalmente, en presencia de al menos un agente de transferencia hidrosoluble,
- 35 - la etapa de polimerización iv) de dicha composición M3 se realiza en presencia o ausencia de tensioactivos y si se realiza en presencia de tensioactivos en este caso en las mismas condiciones que las de la etapa iii) y opcionalmente en presencia de al menos dos agentes de transferencia de los cuales uno es hidrosoluble y uno liposoluble, y en donde:
- las etapas i) y ii) se realizan a una temperatura de 75 a 90 °C
- 40 - la etapa de polimerización iii) de dicha composición de monómeros M2 como la etapa de polimerización iv) de dicha composición de monómeros M3 se realiza a una temperatura inferior a Tg1, cuando dicho procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque la etapa ii) de polimerización en emulsión de la composición global M1 que da el polímero P1 y la etapa iii) de polimerización en emulsión de dicha composición M2 que da el polímero P2 se continúan hasta un nivel de conversión de al menos el 95 %, preferiblemente de al menos el 98 % y más preferiblemente del 100 % antes de la adición de dicha composición de monómeros M3.

9. Composición de dispersión acuosa de polímero, caracterizada porque comprende al menos una dispersión acuosa tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 6 u obtenida por el procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 6 a 8.

50 10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque comprende, además de dicha dispersión, al menos otra dispersión acuosa de polímero, preferiblemente siendo la dicha otra dispersión una dispersión de resinas o de polímeros seleccionada entre: dispersión de poliésteres saturados y/o insaturados, preferiblemente a base de poliésteres insaturados y más preferiblemente dispersión de resinas alquídicas modificadas o no modificadas, dispersión (emulsión) de copolímeros acrílicos, incluidos copolímeros puramente acrílicos y estireno-acrílicos,
55 dispersión de copolímeros vinílicos, dispersión de oligómeros acrílicos acrilados, dispersión de poliuretanos incluidos

poliuretanos insaturados, en particular acrilados, dispersión de resinas de hidrocarburos o dispersión de resinas de colofonia incluidos ésteres de colofonia o dispersión de resinas modificadas con colofonia, pudiendo ser llevada a cabo la mezcla a la temperatura de síntesis de la emulsión acrílica o a una temperatura inferior.

- 5 11. Composición de revestimiento, caracterizada porque comprende al menos una dispersión acuosa tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 5, u obtenida por un procedimiento como se define según una de las reivindicaciones 6 a 8 o una composición de dispersión tal como se define según la reivindicación 9 o 10.
12. Composición según las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada porque no comprende ningún agente de coalescencia.
- 10 13. Utilización de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 5 u obtenida por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 6 a 8, como aglutinante orgánico para revestimientos acuosos.
- 15 14. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada porque se trata de revestimientos industriales, en particular revestimientos de protección y/o revestimientos decorativos, preferiblemente seleccionados entre: pinturas, barnices, acabados esmaltados, imprimaciones, tintas, adhesivos y/o revestimientos de acabado (capas superiores), de estanqueidad, de tratamiento de vidrio, de tratamiento de fibras, en particular de textiles, de tratamiento de telas tejidas o sin tejer.
- 20 15. Utilización según la reivindicación 14, caracterizada porque se trata de revestimientos de protección, seleccionados entre los revestimientos de protección mecánica y/o química para sustratos, en particular entre los sustratos: metal, concreto, fibrocemento, yeso, madera, cartón, plástico, material compuesto, vidrio, fibras (huecas o no), textiles, telas tejidas o no tejidas (sintéticas o celulósicas), cuero.
16. Utilización según una de las reivindicaciones 14 a 15, caracterizada porque se trata de utilización para revestimientos acuosos resistentes a la suciedad y/o a la abrasión húmeda.
- 25 17. Revestimiento, en particular no reticulado, caracterizado porque resulta de la utilización de al menos una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 5 u obtenida por un procedimiento tal como el definido según una de las reivindicaciones 6 a 8 o de la utilización de una composición de dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 9 a 12.
18. El revestimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque no está reticulado.