

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 348**

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/FR2014/052878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2014 E 14814919 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3068814**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero a base de partículas multiestructuradas para revestimientos acuosos con mejor resistencia al bloqueo y a las huellas y con mejor duración**

30 Prioridad:

**15.11.2013 FR 1361206**

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

**20.12.2018**

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 2 694 348 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 con mejor resistencia al bloqueo y a las huellas y con mejor duración

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polímero con partículas multiestructuradas de estructura y de composición específica.

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 debida al hecho de la estructura controlada de las partículas formadas y de su perfecta reproducibilidad y predictibilidad de la TMF (temperatura mínima de filmificación) por este hecho. Este excelente control permite en consecuencia características mecánicas y otras características excelentes, en particular en términos de resistencia química y mecánica, en particular en dureza, adherencia, abrasión húmeda y resistencia al bloqueo y a las huellas. La resistencia a las huellas significa aquí y en lo que sigue la capacidad del revestimiento para no presentar, ni marca, ni adhesivo, cuando se ejerce una fuerte presión sobre la película de revestimiento.

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 tienen características insuficientes para ciertas aplicaciones, en particular en términos de dureza, resistencia al bloqueo y a las huellas con una mejor cohesión y resistencia mecánica de la película obtenida. Más particularmente, la dureza y la resistencia al bloqueo y a las huellas de este tipo de revestimientos son insuficientes (demasiado blandos a pesar del refuerzo por el núcleo duro) para ciertas aplicaciones que requieren dichas características, en particular en las aplicaciones industriales donde los objetos pesados revestidos (puertas, ventanas, muebles, placas) se apilan rápidamente después de la aplicación del revestimiento o las aplicaciones decorativas que necesitan una buena resistencia al calor (cocinas, baños) o una buena resistencia a las huellas (pinturas murales de alta calidad, resistentes a las rayaduras y a la abrasión).

20 De hecho, el documento WO 2011/009560 describe la estructuración de una partícula de látex con núcleo duro y corteza blanda según un procedimiento específico. Una estructura de este tipo conduce a una película (revestimiento) de polímero que se comporta como se comportaría una fase blanda gomosa reforzada por una dispersión idealmente hecha de partículas orgánicas duras que desempeñan la función de nano-cargas de refuerzo y que son sintetizadas *in situ* en primera etapa. La película así obtenida es flexible (fase blanda continua) y el refuerzo mecánico por las inclusiones regulares de nano-cargas orgánicas duras (núcleo) se traduce en una tensión de tracción que crece con el alargamiento, representativo de un refuerzo progresivo. La fase blanda es la fase continua y, por esto la calidad de la filmificación es muy buena con una película homogénea. Las propiedades mecánicas de la película, obtenidas gracias a la perfecta formación de película, son estables en el tiempo con una buena durabilidad. El procedimiento descrito permite obtener una TMF predecible, reproducible y estable en el tiempo. Sin embargo, según las condiciones de aplicaciones industriales, los niveles exigidos de dureza y de resistencia al bloqueo o a las huellas son difíciles de alcanzar con una partícula de corteza blanda que constituye finalmente la fase continua de la película.

30 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.

35 Se describen también otras soluciones con dispersiones de polímero que tienen partículas de polímero estructuradas, con núcleo blando y corteza dura, que permiten la obtención de una dureza y de una resistencia al bloqueo elevadas. Sin embargo, debido a su estructura de partícula, este tipo de dispersión de polímero conduce a una película que es relativamente poco cohesiva porque la fase continua, que es dura y reticulada, se rompe rápidamente cuando se utiliza. Finalmente, la presencia de una corteza dura alrededor de la partícula, cuando se busca un nivel alto de brillo, necesita la utilización de agentes de coalescencia a pesar de la TMF baja de la emulsión.

Para remediar los inconvenientes del estado de la técnica, se propone, según la presente invención, modificar una dispersión estructurada del estado de la técnica tal como la descrita según el documento WO 2011/009560, que implica ya una fase P1 de núcleo duro y una fase P2 de corteza blanda, modificación que consiste en particular en añadir una segunda corteza de fase P3, además de la corteza blanda P2, siendo P3 una fase dura o más dura que P2, oligomérica o no, funcionalizada o no, modificación que permite alcanzar fácilmente las propiedades buscadas sin perder las que están ligadas a la estructura según el documento WO 2011/009560 en la medida en que las características fisicoquímicas de la segunda corteza P3 son tales que no impiden la buena deformación de la primera corteza P2 y, por lo tanto, una buena formación de película. Esta partícula así modificada se designa entonces aquí para la presente invención como una partícula "multi-estructurada" y, en particular, que tiene las 3 fases P1, P2 y P3 como se han definido y, por lo tanto, "tricapa". La enorme variedad de elecciones posibles para esta nueva estructura de tres fases, en términos de Tg (calculada según Fox), de % en peso de las fases, de masa molecular y de funcionalización y el procedimiento específico y su facilidad de implementación permiten considerar una respuesta adaptada y mejorada a las demandas y exigencias específicas del mercado según las aplicaciones previstas, esto a menor coste y sin ninguna modificación de las instalaciones industriales existentes, es decir, presentan facilidad de realización en las instalaciones existentes.

En el caso de esta nueva estructura "tricapa" P1 dura/P2 blanda/P3 dura o más dura que P2 según la invención, el comportamiento a la tracción del revestimiento final no es el de un refuerzo progresivo, sino un comportamiento que presenta un módulo de Young elevado (inducido por la segunda corteza dura P3) seguido de un refuerzo constante y no de una bajada o de una caída como en el caso de las partículas conocidas en el mercado de tipo núcleo blando/corteza dura y con una tensión mecánica más elevada para un alargamiento dado con respecto a una dispersión P1/P2 según el documento WO 2011/009560. Esto permite alcanzar niveles de dureza elevados y aumentar aún más el refuerzo mecánico de las películas a la vez que se mantiene una excelente flexibilidad. Esto significa que las películas de revestimiento obtenidas según la presente invención presentan una energía de cohesión más alta con una flexibilidad mantenida en relación con las dispersiones citadas del estado de la técnica.

La presente invención busca por lo tanto poner a punto una dispersión estable, de TMF controlada y reproducible para la formulación de revestimientos brillantes que presenten una buena dureza y buena resistencia al bloqueo y a las huellas a la vez que conserva una buena flexibilidad, con muy buen control y reproducibilidad de la filmificación. Por esto, la presente invención permite la obtención de una película de revestimiento que presenta propiedades mecánicas reforzadas con un equilibrio de dureza/flexibilidad/cohesión difícil, si no imposible, de obtener con las estructuras del estado de la técnica, en las condiciones estándar de polimerización radicalaria a presión atmosférica. En consecuencia, la película de revestimiento presenta una dureza, una resistencia al bloqueo y a las huellas claramente superiores a las de las soluciones actualmente conocidas del estado de la técnica para una emulsión de TMF controlada.

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, que constituyen una partícula "tricapa".

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.

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

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:

- 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,
- 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) superior a Tg2, en particular superior en más de 5 °C (a Tg2) y

que no sobrepasa 120 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C y más preferiblemente de 60 a 115 °C y una masa molecular media en número Mn medida por cromatografía de exclusión estérica o GPC en THF, 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:

- 5
- 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 %.

y siendo la suma de dichas proporciones en peso (P1 + P2 + P3) igual a 100 %

10 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, diacetona, metilol o alcoxisilano, carboxi/anhidrido, hidroxil, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imida, aziridina, oxazolona, imidazol, carbonato cíclico, benzofenona, ureido, con la condición de que en el caso de presencia de más de un monómero portador de grupo funcional X, dichos grupos X no pueden reaccionar entre ellos durante la preparación de dicha dispersión o durante el almacenamiento.

15

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.

20 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 de este 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 (Syracuse Research Corporation). Esta metodología fue descrita por W. M. Meylan and P.H. Howard en 1995 en "Atom/fragment contribution method for 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. 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 :

25

30

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

35 siendo,

$\sum$ : 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.

40 Preferiblemente, la diferencia de valor medio calculado de hidrofobia según este principio debe ser de al menos 0,2, en particular de al menos 0,5 unidades entre P3 y P2, teniendo P2 un valor medio calculado de logKow más elevado (más hidrófobo) que P3.

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 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.

45

50

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:

- sulfosuccinatos de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente alcoxilados (diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente alcoxilados)
  - sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato o fosfinato de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>, eventualmente alcoxilados
- 5 – sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato o fosfinato de alquil-arilo (arilo sustituido con alquilo) con alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente alcoxilado.

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 entre los sulfosuccinatos.

Preferiblemente, al menos uno de dichos tensioactivos aniónicos en M1 y M2 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 uno es agente de transferencia hidrosoluble, es decir, soluble en agua y uno es agente de transferencia liposoluble, es decir, soluble en fase orgánica, de hecho en los monómeros. Incluso más preferiblemente en tal caso, la relación en peso del agente de transferencia hidrosoluble (puro) sobre el liposoluble (puro) para el conjunto de las fases P2 y P3 (P2 + P3) es inferior a 2 y preferiblemente es inferior a 0,5. Preferiblemente, estos agentes de transferencia son 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 como máximo 4 átomos de carbono. Como ejemplo de grupo iónico o ionizable, se pueden citar los grupos -CO<sub>2</sub>H o -SO<sub>3</sub>H.

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

Dichos grupos X no pueden reaccionar entre ellos durante la preparación de dicha dispersión o durante el almacenamiento. De hecho, esta limitación sobre la funcionalidad X, cuando hay más de uno de tales monómeros funcionalizados con X, es necesaria para evitar toda reticulación prematura de la dispersión acuosa antes de su aplicación o utilización final.

- 30 En función del grupo X, dicho monómero portador de grupo X puede ser seleccionado como sigue, por grupo X:

- para carboxi/anhídrido: ácido (met)acrílico, ácido/anhídrido itacónico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido/anhídrido tetrahidrofáltico (THP)
  - para hidroxil: (met)acrilatos de hidroxialquilo, con alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, eventualmente alcoxilados, en particular (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A), (met)acrilato de hidroxibutilo HB(M)A alcoxilados o no alcoxilados
- 35
- para epoxi: (M)AGLY (met)acrilato de glicidilo), (met)acrilato portador de un grupo cicloalifático epoxidado entre dicitropentenilo epoxidado, ciclohexenilo epoxidado, tetrahidrofáltico epoxidado, norbornenilo epoxidado
  - para amina: (met)acrilatos de aminoalquilo o aminoalquil (met)acrilamidas con alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo MADAME (metacrilato de dimetil aminoetilo) o MATBAE (metacrilato de t-butilaminoetilo)
- 40
- para amida: (met)acrilamida
  - para imida: maleimida
  - para carbonato cíclico: (met)acrilato de carbonato de glicerol
  - para fosfato: monoésteres y/o diésteres fosfatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente alcoxilados, siendo el alcoxilado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado
- 45
- para fosfonato: ésteres fosfonatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente alcoxilados, siendo el alcoxilado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado
  - para fosfinato: ésteres de (met)acrilatos de hidroxialquilo con ácido fosfínico, siendo el alcoxilado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado

- para sulfato: ésteres de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente con alquilo alcoxilado, siendo el alcoxilado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado
- 5 – para sulfonato: ésteres sulfonatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo o hidroxialquil (met)acrilamidas, eventualmente (alquilos) alcoxilados, siendo el alcoxilado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado, sulfonatos tales como (met)acrilato de hidroxil etil sulfonato o acrilamida propano sulfonato (incluidas la forma ácida o las sales)
- para imidazol: metacrilato de 2-etil(2-oxo-imidazolidin-1-ilo)
- para oxazolina: (met)acrilatos de hidroxialquil-2-oxazolina
- para ureido: N-(2-metacrililoiloxietil)etilen-urea
- 10 – para benzofenona: (met)acrilato de benzofenona
- para aziridina: metacrilato de 1-(2-hidroxietil)-aziridina
- para acetoacetoxi: (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM)
- para diacetona: diacetona acrilamida (DAAM)
- para metilol: N-metilolacrilamida (NMA)
- 15 – para alcoxisilano: (met)acrilatos de alcoxisilanos.

Según una opción más particularmente preferida, dicho grupo X es un grupo reactivo y se selecciona entre: acetoacetoxi, diacetona, N-metilol, alcoxisilano, con los monómeros preferidos portadores de dicho grupo X siendo seleccionados entre (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) diacetona diacrilamida (DAAM), N-metilol acrilamida, (met)acrilatos de alcoxisilanos. Los alcoxisilanos son, de hecho, silanos bloqueados por los grupos alcoxi. El interés de tales grupos X y de los monómeros asociados portadores de tal grupo radica en la obtención de dispersiones acuosas autorreticulables en el secado, es decir, durante la formación de la película y la eliminación de agua. y que son por lo tanto interesantes para los revestimientos acuosos autorreticulables.

Según otra opción particular, dicho grupo X se selecciona entre: carboxi/anhidrido, hidroxil, amina, epoxi (u oxirano), imida, aziridina, oxazolina, imidazol, carbonato cíclico. El interés de estos grupos y de los monómeros portadores es la obtención de composiciones de dispersiones y, más particularmente, de composiciones de revestimientos reticulables mediante la adición en la composición final de aplicación de un agente de reticulación portador de al menos dos grupos reactivos con los dichos grupos X de dicho polímero.

Cuando está presente un monómero portador de grupo X, el índice de grupos X expresado en mmoles/g (por g) de polímero (siendo aquí el polímero: P1 + P2 + P3) puede variar de 0,002 a 0,5, preferiblemente de 0,005 a 0,5 y más preferiblemente de 0,01 a 0,5 y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,5.

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.

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 (incluidos los metacrílicos) y/o alílicos o vinílicos de al menos 2. Como ejemplos adecuados de agentes reticulantes 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. "Acrílicos" significa en la presente memoria tanto acrílicos como metacrílicos y el término "acrilatos" significa tanto acrilatos como metacrilatos. Como agente reticulante acrílico y alílico, se puede citar el metacrilato de alilo. Como agente reticulante vinílico se puede citar un monómero portador de al menos dos insaturaciones vinílicas, como por ejemplo los di y tri-vinilbencenos.

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 40 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 (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,
- 10 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 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 seleccionados entre los mercaptanos, para obtener dicho polímero P3 en una capa externa.
- 15 La composición global media en peso de la mezcla M0 + M'1 corresponde a la composición de dichos monómeros M1 de los cuales resulta dicha fase de polímero P1.

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.

20 Según una primera variante de dicho procedimiento:

- 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 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> 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 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.
- 40

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

- las etapas i) y ii) se realizan a una temperatura de 75 a 90 °C
- 45 – 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.

50 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 M2 que da dicho polímero P2 van seguidas de 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.

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. en donde dicho grupo X es un acetoacetoxi o diacetona, comprendiendo dicha composición en dispersión al menos un aditivo portador de al menos dos grupos reactivos por reacción latente (durante el secado de filmificación de las partículas de polímero) con dichos grupos X, siendo preferiblemente dicho aditivo de reacción latente una dihidrazida, en particular la dihidrazida de ácido adípico en el caso en que X es una diacetona y cuando X es un acetoacetoxi, dicho aditivo es preferiblemente una poliamina, en particular diamina o un éster acrilato multifuncional en grupos acrilatos (MFA). El interés de una composición de este tipo es la obtención de composiciones y, más particularmente, de composiciones acuosas de revestimientos autorreticulables durante el secado y la filmificación con la eliminación de agua.

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 de resinas modificadas con colofonia.

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.

Dicha composición de dispersión se puede preparar por la mezcla de dichas dispersiones efectuada a la temperatura de preparación de la dispersión 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 que comprenden para P2, monómeros funcionalizados con X entre carboxi/anhídrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), imida, aziridina, oxazolona, imidazol, carbonato cíclico y (dicha composición de dispersión) comprende además al menos un agente reticulante portador de al menos dos grupos reactivos con dichos grupos X. Una composición de este tipo es de particular interés para las composiciones reticulables y en particular las composiciones reticulables de revestimientos.

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 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.

En particular, dicha composición de revestimiento según la invención es autorreticulable, y comprende por lo tanto dicha dispersión o dicha composición de dispersión tal como se han descrito anteriormente para composiciones de revestimientos autorreticulables.

Según otra variante, dicha composición de revestimiento, además de dicha dispersión con (o que tiene) el polímero P3 y eventualmente el polímero P2 resultantes de las composiciones de monómeros que comprenden monómeros funcionalizados con X entre carboxi/anhídrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), imida, aziridina, oxazolona, imidazol, carbonato cíclico, comprende al menos un agente reticulante portador de al menos dos grupos reactivos con dichos grupos X de dicho polímero de dicha dispersión, o dicha composición de revestimiento comprende al menos una composición de dispersión que comprende dicha dispersión.

Más particularmente, dicha composición de revestimiento no comprende ningún agente coalescente. Esto significa que no hay necesidad de tal agente para la coalescencia y la filmificación.

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 reticulables, incluidos los autorreticulables.

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.

5 Según una opción particular, dicha utilización se refiere a revestimientos de protección seleccionados entre 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, cuero y telas tejidas o no tejidas que pueden ser telas sintéticas o celulósicas.

10 Finalmente, la invención incluye también como producto terminado, un revestimiento 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 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 está reticulado.

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.

Parte experimental

A) Preparación de las dispersiones acuosas de polímero y características

15 1) Materias primas utilizadas (véase la tabla 1 a continuación)

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

Componente Nombre comercial o nombre químico abreviado	Función técnica	Naturaleza química	Proveedor
Aerosol® A102	Tensioactivo aniónico	Sulfosuccinato de alcohol graso etoxilado, sal de sodio (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> ) solución al 30 % en agua	Cytec
Disponil® FES 32	Tensioactivo aniónico	Sulfato de alcohol graso poliglicol éter, sal de sodio solución al 31 % en agua	Cognis
Emulan®TO 4070	Tensioactivo no iónico	Alcohol graso etoxilado secundario con 40 etoxi, 70 %	BASF
SR 351	Agente reticulante	Triacrilato de trimetilol propano	Sartomer
ABu	Monómero	Acrilato de butilo	Arkema
MAM	Monómero	Metacrilato de metilo	Arkema
Sty	Monómero	Estireno	Arkema
AA	Monómero	Ácido acrílico	Arkema
AMA	Monómero	Ácido metacrílico	Arkema
DAA	Reticulante	Diacetona acrilamida	DSM
AADH	Agente reticulante vs X	Dihidrazida de ácido adípico	DSM
nDDM	Agente de transferencia liposoluble	N-dodecilmercaptano	Acros
MAA	Agente de transferencia hidrosoluble	Ácido mercaptoacético	Acros
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Peróxido	Persulfato de sodio	Aldrich
TBHP	Peróxido	Hidroperóxido de terc-butilo al 70 %	Aldrich
SFS	Reductor	Formaldehído sulfoxilato de sodio	Bruggeman
Amoníaco	Agente de neutralización	Hidróxido de amonio	Prolabo
		Solución acuosa de metilisotiazolina	

Componente Nombre comercial o nombre químico abreviado	Función técnica	Naturaleza química	Proveedor
Acticida MBS	Biocida	(MIT) y de bencisotiazolinona (BIT) (2,5 % MIT/2,5 % BIT)	Thor

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

Monómeros	Abreviatura	Tg (°C)
Ácido acrílico	AA	106
Ácido metacrílico	AMA	228
Acrilato de butilo	Abu	-54
Estireno	STY	100
Metacrilato de metilo	MAM	105
Diacetona acrilamida	DAA	77

- 5 En el caso del ensayo descrito a continuación y que está dentro de la invención, las Tg calculadas, los repartos en peso y las Mn esperadas de las diferentes fases se indican en la Tabla 2 a continuación:

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

	P1	P2	P3
Tg Fox en °C	80,5	-26,5	81,6
% en peso	15	67	18
Mn	$\geq 1.10^6$	$\geq 1.10^6$	$1.10^3-1,5.10^5$

## 2) Procedimiento general para la preparación de las dispersiones

- 10 El procedimiento descrito a continuación corresponde al de la preparación de la dispersión de la invención según el ejemplo descrito a continuación.

### 2.1) Material utilizado

- 15 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 al nitrógeno para trabajar en atmósfera inerte. La estanqueidad se comprueba antes de cada preparación. La instalación está equipada con un sistema que permite controlar los caudales de entrada de los componentes. La polimerización es de tipo semi-lote a presión atmosférica.

### 2.2) Preparación de la carga inicial en el fondo del tanque.

- 20 Se solubilizan 17,5 g de Disponil® FES 32 en 1912,8 g de agua desmineralizada en el fondo del tanque. La temperatura del fondo del tanque se eleva a 80 °C.

### 2.3) Preparación de la semilla M0

Se mezclan 82 g de MAM y 9,45 g de ABu.

### 2.4) Preparación de la composición de monómeros M'1

- 25 Se dispersan 35 g de Aerosol® A102 y 58,33 g de Disponil® FES 32 en 284,7 g de agua desmineralizada con buena agitación.

A continuación se añaden sucesivamente y con buena agitación:

- 373,70 g de MAM

- 43,05 g de ABu
- 6,30 g de TMPTA
- 10,50 g de AMA

La preemulsión M'1 así formada es blanca y estable y se mantendrá bajo una ligera agitación.

- 5 Se utilizará M'1 con M0 para la síntesis del núcleo de la partícula P1, compuesto de P0 resultante de M0 y de P'1 resultante de M'1 ( $P1 = P0 + P'1$ ).

#### 2.5) Preparación de la composición de monómeros M2

Se dispersan 35 g de Aerosol® A102 y 75 g de Emulan® TO 4070 en 590 g de agua con buena agitación.

A continuación se añaden sucesivamente y bajo agitación:

- 10
- 492,45 g de estireno
  - 1735,30 g de ABu

Se obtiene una preemulsión blanca y estable.

Se toma el 5 % de esta preemulsión, esto es 146,4 g, y se utiliza para realizar una siembra antes de la colada del resto de la composición de monómeros M2.

- 15 Después, se añaden a la preemulsión, siempre con buena agitación:

- 78,05 g de AMA
- 39,20 g de DAA
- 5,52 g de MAA

- 20 Esta preemulsión blanca y estable servirá con la siembra mencionada (146,4 g) para la formación de la primera corteza P2 de la partícula.

La composición de monómeros M2 corresponde por lo tanto a la composición global de los monómeros añadidos.

#### 2.6) Preparación de la composición de monómeros M3

Se añaden sucesivamente y bajo agitación:

- 515,90 g de MAM
- 25
- 66,50 g de ABu
  - 26,60 g de AMA
  - 12,60 g de AA
  - 8,40 g de DAA
  - 35 g de nDDM
- 30
- 1,48 g de MAA

Se obtiene una solución transparente y estable.

Esta solución de monómeros M3 servirá para la síntesis de la segunda corteza P3 de la partícula.

#### 2.7) Preparación de la solución de persulfato de sodio

- 8,75 g de  $Na_2S_2O_8$
- 35
- 175 g de agua

#### 2.8) Preparación de la solución de TBHP

- 10 g de TBHP

- 43,85 de agua

2.9) Preparación de la solución de SFS

- 7 g de SFS
- 80,50 g de agua

5 2.10) Preparación de la dispersión por polimerización en emulsión

i) Siembra P0

10 En el fondo del tanque estando la carga inicial estable a 80 °C, se introduce para la siembra de P0 la mezcla de 82 g de MAM y 9,45 g de ABu. Una vez estabilizada la temperatura, se añade el 100 % de la solución de persulfato de sodio. El máximo de exotermia marca el final de esta etapa, el tamaño de la partícula es de aproximadamente 40 nm y la conversión es superior al 70 %.

ii) Síntesis del núcleo P1

La introducción de la preemulsión M'1 dura 60 minutos a una temperatura de polimerización de 80 °C.

La temperatura se mantiene a continuación durante 60 minutos adicionales a 80 °C (post-curado). Después, el medio de reacción se enfría a 65 °C. La conversión se acerca entonces al 100 %.

15 iii) Síntesis de la corteza P2

A 65 °C, se introduce en el reactor la siembra constituida por 146,4 g de la fracción de preemulsión (tal como se describe en el punto 2.5) anterior). Se mezcla durante al menos 5 minutos.

Inicio de las introducciones separadas:

- 100 % de la preemulsión después de la siembra mencionada antes
- 20 – 65,5 % de la solución de TBHP
- 65,5 % de la solución de SFS

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 60 minutos a 65 °C. La conversión se acerca entonces al 100 %.

iv) Síntesis de la corteza P3

25 A 65 °C, inicio de las introducciones separadas en 45 min:

- 100 % de la composición de monómeros M3
- 24,5 % de la solución de TBHP
- 24,5 % de la solución de SFS

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

30 v) Tratamiento de los monómeros residuales

Las soluciones de TBHP y SFS se añaden a 60 °C en 30 minutos. Este tratamiento redox va seguido de un mantenimiento a 60 °C durante 30 minutos antes de enfriamiento a temperatura ambiente.

- 10 % de la solución de TBHP
- 10 % de la solución de SFS

35 vi) Adiciones finales

40 Después de enfriar hacia 30-35 °C, la dispersión obtenida se neutraliza primero con buena agitación (vórtex) mediante la adición de una solución de amoníaco al 28 %, aproximadamente 6 g por kg de dispersión, añadidos en aproximadamente 30 minutos. El pH está comprendido entre 8 y 9. Después, se añaden adicionalmente 2,75 g de AADH con buena agitación (vórtex). Después de 60 minutos de agitación, se añade un sistema biocida. La dispersión se filtra a continuación sobre tela de 100 µm y se caracteriza.

3) Métodos y ensayos de caracterización utilizados

3.1) pH

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

3.2) Extracto seco

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

5 3.3) Viscosidad

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

3.4) Tamaño de las partículas

10 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  $\mu\text{m}$ . El tamaño de las partículas 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.

3.5) Temperatura mínima de formación de película (TMF)

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

15 4) Caracterización de la dispersión

El pH es de 8,5

El extracto seco es de 51 %

La viscosidad es de 1150 mPa.s.

El tamaño de partícula final es de aproximadamente 125 nm.

20 La TMF medida es de 6 °C

## 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,
  - 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,
  - 10 – 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, superior a Tg2, en particular superior en más de 5 °C y que no sobrepasa 120 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C y más preferiblemente de 60 a 115 °C y una masa molecular media en número Mn que no sobrepasa 150.000, preferiblemente que va de 1000 a 150.000,
- 15 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 %

siendo la suma de dichas proporciones en peso (P1 + P2 + P3) igual a 100 %

- 20 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, diacetona, metilol o alcoxisilano, carboxi/anhidrido, hidroxilo, amina, epoxi (u oxirano), fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfonato, amida, imida, aziridina, oxazolona, imidazol, carbonato cíclico, benzofenona, ureido, con la condición de que en el caso de presencia de más de un monómero portador del grupo funcional X, dichos grupos X no pueden reaccionar entre ellos durante la preparación de dicha dispersión o durante el almacenamiento.
- 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 alcoxilados 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 un 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 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 (puro) sobre el liposoluble (puro) para el conjunto de fases P2 y P3 (P2 + P3) es inferior a 2 y preferiblemente inferior a 0,5.
- 40

4. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicho monómero portador de grupo X se selecciona como sigue, por grupo X:

- 45
- para carboxi/anhidrido: ácido (met)acrílico, ácido/anhidrido itacónico, ácido fumárico, anhidrido maleico, ácido/anhidrido tetrahidroftálico (THP)
  - para hidroxilo: (met)acrilatos de hidroxialquilo, con alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, eventualmente alcoxilados, en particular (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A), (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A), (met)acrilato de hidroxibutilo HB(M)A alcoxilados o no alcoxilados
  - 50 – para epoxi: (M)AGLY (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato portador de un grupo cicloalifático epoxidado entre dicitropentenilo epoxidado, ciclohexenilo epoxidado, tetrahidroftálico epoxidado, norbornenilo epoxidado

- para amina: (met)acrilatos de aminoalquilo o aminoalquil (met)acrilamidas con alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, por ejemplo MADAME (metacrilato de dimetil aminoetilo) o MATBAE (metacrilato de t-butilaminoetilo)
- para amida: (met)acrilamida
- para imida: maleimida
- 5 – para carbonato cíclico: (met)acrilato de carbonato de glicerol
- para fosfato: monoésteres y/o diésteres fosfatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente alcoxilados,
- para fosfonato: ésteres fosfonatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente alcoxilados,
- para fosfinato: ésteres de (met)acrilatos de hidroxialquilo con ácido fosfínico, eventualmente alcoxilados,
- 10 – para sulfato: ésteres de (met)acrilatos de hidroxialquilo, eventualmente con alquilo alcoxlado, siendo el alcoxlado preferiblemente etoxilado y/o propoxilado
- para sulfonato: ésteres sulfonatos de (met)acrilatos de hidroxialquilo o hidroxialquil (met)acrilamidas, eventualmente alcoxilados, sulfonatos tales como (met)acrilato de hidroxil etil sulfonato o acrilamida propano sulfonato (en forma ácida o de sales)
- para imidazol: metacrilato de 2-etil(2-oxo-imidazolidin-1-ilo)
- 15 – para ureido: N-(2-metacrilolioxietil)etilen-urea
- para oxazolina: (met)acrilatos de hidroxialquil-2-oxazolina
- para benzofenona: (met)acrilato de benzofenona
- para aziridina: metacrilato de 1-(2-hidroxietil)-aziridina
- para acetoacetoxi: (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM)
- 20 – para diacetona: diacetona acrilamida (DAAM)
- para metilol: N-metilolacrilamida (NMA)
- para alcoxisilano: (met)acrilatos de alcoxisilanos.
- 25 5. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dicho grupo X es un grupo reactivo y se selecciona entre: acetoacetoxi, diacetona, N-metilol, alcoxisilano, con los monómeros preferidos portadores de dicho grupo X siendo seleccionados entre (met)acrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) diacetona diacrilamida (DAAM), N-metilol acrilamida, (met)acrilatos de alcoxisilanos.
- 6. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dicho grupo X se selecciona entre: carboxi/anhídrido, hidroxil, amina, epoxi (u oxirano), imida, aziridina, oxazolina, imidazol o carbonato cíclico.
- 30 7. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 6, 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 0,01 a 0,5 y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,5.
- 35 8. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 7, 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.
- 9. Procedimiento de preparación de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas de polimerización en emulsión:
  - 40 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 40 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,
  - 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 (si es idéntica a M0, corresponde a la de dichos monómeros M1) y correspondiendo su composición global
  - 45

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),

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 y 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, con preferencia seleccionados entre los mercaptanos, con el fin de obtener dicho polímero P3 en capa externa,

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque:

– 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 con respecto al peso total de P1 + P2 + P3

15 – 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, 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

20 – 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 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> 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 (para dicha etapa iii)) en presencia de al menos un agente de transferencia hidrosoluble,

30 – la etapa de polimerización iv) de dicha composición M3 se realiza en presencia o ausencia de tensioactivos y si es 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, y en donde:

– las etapas i) y ii) se realizan a una temperatura de 75 a 90 °C

35 – 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.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, 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.

40 12. 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 8 u obtenida por el procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 9 a 11.

45 13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque dicha dispersión es una dispersión tal como se ha definido según la reivindicación 6, y que en el caso en que dicho grupo X es un acetoacetoxi o diacetona, dicha composición comprende en dispersión al menos un aditivo portador de al menos dos grupos reactivos por reacción latente (durante el secado de filmificación de las partículas de polímero) con los dichos grupos X, preferiblemente siendo dicho aditivo de reacción latente una dihidrazida cuando X es una diacetona, en particular la dihidrazida de ácido adípico y en el caso en que X es un acetoacetoxi, dicho aditivo es preferiblemente una poliamina, en particular diamina o un éster acrilato multifuncional en grupos acrilatos (MFA).

50 14. Composición según la reivindicación 12 a 13, 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: dispersiones 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 o de resinas modificadas con colofonia.

- 5 15. Composición según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizada porque comprende una dispersión tal como la definida según la reivindicación 6 y porque comprende además un agente reticulante portador de al menos dos grupos reactivos con dichos grupos X.
16. Composición de revestimiento, caracterizada porque comprende al menos una dispersión acuosa tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 8, u obtenida por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 9 a 11 o una composición de dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 12 a 15.
- 10 17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada porque no comprende ningún agente de coalescencia.
18. Utilización de una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenida por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 9 a 11, como aglutinante orgánico para revestimientos acuosos reticulables, incluidos los autorreticulables.
- 15 19. Utilización según la reivindicación 18, 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 20. Revestimiento, caracterizado porque resulta de la utilización de al menos una dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenida por un procedimiento tal como se define según una de las reivindicaciones 9 a 11 o de la utilización de una composición de dispersión tal como se define según una de las reivindicaciones 12 a 15.