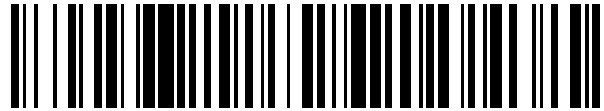


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 272**

51 Int. Cl.:

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2010 E 10732881 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2456791**

54 Título: **Dispersión acuosa de polímero autorreticulable, a base de partículas de polímero estructuradas en núcleo duro y corteza blanda, y composiciones de revestimientos o de tratamiento**

30 Prioridad:

23.07.2009 FR 0903667

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

30.12.2013

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:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 436 272 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 autorreticulable, a base de partículas de polímero estructuradas en núcleo duro y corteza blanda, y composiciones de revestimientos o de tratamiento.

- 5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa específica de polímero, una dispersión de polímero que comprende dicha dispersión mezclada con al menos una dispersión de alquido y sus usos en las composiciones de revestimientos o de tratamiento.

10 El documento EP 1 3043 43 B1 describe una dispersión acuosa de polímero que contiene entre un 10 y un 70 % en peso de un primer polímero con una Tg comprendida entre -30 °C y 100 °C y entre un 30 y un 90 % en peso de un segundo polímero con una Tg comprendida entre -10 °C y 18 °C. De acuerdo con este documento, las dispersiones descritas tienen a la vez una buena formación de película a bajas temperaturas y una cierta dureza. La composición de monómeros del primer polímero contiene un monómero multi-etilénico y la del segundo polímero contiene un monómero (reticulante) seleccionado entre aquellos que llevan unos grupos acetoacetoxi y unos grupos cianoacetoxi. Este documento se refiere a la mejora de la resistencia a la suciedad de las pinturas haciendo que la partícula sea un poco más dura gracias a unas inclusiones de polímero con una Tg más alta en el polímero blando. Sin embargo, la mejora de la resistencia al *blocking* de la pintura sigue siendo bastante baja en particular en los casos ejemplificados en los que la Tg de la parte dura es baja manteniéndose inferior a 13 °C.

20 El documento WO 2005/049184A2 describe una dispersión acuosa de polímero mediante un procedimiento multietapa. La primera etapa corresponde a la síntesis de un polímero con una Tg superior o igual a 50 °C, dicho polímero contiene en su composición de monómeros, un monómero con grupo de ácido débil, un monómero con grupo de ácido fuerte y un monómero con grupo cetona. La segunda etapa corresponde a la síntesis de un polímero que tiene una Tg entre -30 °C y 10 °C, dicho polímero contiene en su composición de monómero, un monómero con grupo de ácido débil, un monómero con grupo de ácido fuerte y un monómero con grupo cetona. De acuerdo con esta descripción, estas dispersiones tienen una TMFP inferior a 30 °C, una buena formación de película, una buena resistencia a altas temperaturas, un alto brillo y una buena resistencia al agua y a los productos químicos. El hecho de que estas dos composiciones poliméricas contienen unos altos porcentajes de monómeros hidrófilos, como ácidos carboxílicos, fosfatos y diacetonaacrilamida, y el hecho de que estas además se polimericen con un pH elevado, es un inconveniente con respecto al control de la estructura de las partículas y del rendimiento de su aplicación. En efecto, este tipo de composición y este tipo de procedimiento no permiten una diferenciación clara de la hidrofilia de la parte dura con respecto a la de la parte blanda, lo que conduce a una estructura aleatoria de las partículas poliméricas. El riesgo de este tipo de morfología de partículas es que conduzca a la formación de una película heterogénea e incontrolada y, por lo tanto, a determinados defectos como una mala reproducibilidad de las propiedades de elongación de la película de pintura o una rugosidad bastante elevada de la película de barniz.

35 El documento WO 2008/028062 describe unas dispersiones acuosas de partículas poliméricas preparadas mediante la polimerización en emulsión de una primera simiente y a continuación de dos poblaciones de monómeros. La Tg de la simiente es de entre 30 y 110 °C, la del núcleo de las partículas es de entre 30 y 70 °C y la de la corteza es entre -10 y +10 °C. La temperatura mínima de formación de película es de entre 0,5 y 4 °C. Se citan los monómeros que se pueden utilizar, entre los que se encuentran los derivados acrílicos diacetona o acetoacetoxi. Se precisan también las proporciones de las diferentes fases en las partículas. También se pueden utilizar unos agentes reticulantes al igual que diferentes tipos de agentes de superficie. Los ejemplos 1 a 3 ofrecen una ilustración del procedimiento y de las partículas de D1. Las dispersiones se pueden utilizar en composiciones de revestimiento para diferentes sustratos.

Estos documentos no describen la presencia de un monómero M1 en la fase F1.

El documento US 2005/107527 describe unas partículas y un procedimiento muy similares.

45 Existe, por lo tanto, la necesidad, con respecto a este estado de la técnica, de unas nuevas dispersiones que formen fácilmente películas sin agente de coalescencia conduciendo a la obtención de películas homogéneas con una TMFP obtenida bien controlada y representativa de la estructura específica de la partícula de polímero en núcleo duro/corteza blanda, dispersiones que también son estables, a la vez durante la polimerización y durante el almacenamiento prolongado antes de su uso, sin evolución en más de 3 meses de almacenamiento a 50 °C, con una buena reproducibilidad de las características. Además, estas nuevas dispersiones son autorreticulables y se comportan como composiciones reticulables monocomponente, tipo 1K, durante la formación de películas y la eliminación del agua, dando unas películas transparentes (homogéneas) y sin defectos en términos de estructura y de rendimiento y que permiten de este modo la obtención de revestimientos que presentan un alto brillo, una buena resistencia química, una buena adherencia en húmedo, una buena flexibilidad y también una excelente resistencia al *blocking* (buena incluso a temperaturas más elevadas) y una gran dureza. De manera aun más particular, existe la necesidad de dispersiones acuosas de polímero que tengan una buena compatibilidad con unos polímeros específicos y, de manera más particular, con los alquidos. Estas dispersiones particulares mezcladas con las dispersiones alquídicas permiten de este modo la mejora adicional del brillo, de la resistencia al agua, de la dureza,

de la velocidad de secado con la obtención de una resistencia suficiente al *blocking* muy rápidamente tras la formación de película.

De manera más particular, el objetivo de la invención es la obtención mediante un procedimiento específico de una dispersión que tiene unas partículas estructuradas en núcleo duro / corteza blanda con dicha estructura bien controlada y reproducible en términos de estructura y de rendimiento, lo que significa que las fases duras y blandas se organizan de acuerdo con una geometría perfectamente reproducible de núcleo y de corteza. Esta estructura, porque se obtiene efectivamente, permite tener unas partículas estructuradas que forman unas películas perfectas incluso con muy poca cantidad de agente de coalescencia gracias a la corteza blanda que recubre por completo el núcleo duro. La excelente formación de película (reproducible y homogénea) permite de este modo la obtención de propiedades particulares de brillo, de resistencia química, de adhesión y de flexibilidad. Por otra parte, la estructura controlada del núcleo duro aporta de manera reproducible las propiedades de dureza y de resistencia al *blocking*. Esta estructura perfectamente controlada lleva, por lo tanto, a un equilibrio de propiedades a un nivel completamente excepcional y sin precedentes hasta la actualidad ya que el núcleo y la corteza de la partícula se controlan mediante el control de las composiciones específicas y de un procedimiento específico utilizado. Dado que el objetivo era controlar la estructura núcleo duro / corteza blanda, el procedimiento que se ha seleccionado es un procedimiento directo, con la obtención del núcleo de la partícula antes de la corteza, en el orden de adición de las composiciones correspondientes, que permite obtener de este modo la estructura por medio de la síntesis y la cinética y no por medio de un equilibrio termodinámico (difusión inversa de una fase en la otra por afinidad química). En este último caso, seleccionado a menudo por razones de facilidad, la estructura final se basa en un equilibrio termodinámico, la cinética de obtención del equilibrio así como la naturaleza del equilibrio son difíciles de controlar y de reproducir. En dicho caso, este conduce a unos látex cuyas propiedades modifican, en particular, la formación de película y, por lo tanto, todas las demás propiedades mencionadas previamente y que están directamente vinculadas a la formación de película. Como consecuencia, una forma muy simple de verificar que la partícula está bien controlada en su estructura considerada y estable, es medir la temperatura mínima de formación de película. De este modo, en el caso de la presente invención, debido al excelente control de la estructura, la TMFP es previsible, reproducible y estable. La dispersión tal como se define de acuerdo con la presente invención permite, por lo tanto, satisfacer en primer lugar las exigencias generales y, a continuación, determinados modos más particulares de la invención, satisfacen además las exigencias técnicas más particulares consideradas de manera más específica por estos modos preferentes de la invención.

Así pues, el primer objeto de la presente invención se refiere a una dispersión acuosa de polímero, estructurada en lo que concierne a la estructura de las partículas formada de polímero en estructura núcleo/corteza, siendo duro dicho núcleo y siendo blanda dicha corteza, con una composición específica y unas características específicas para cada polímero correspondiente al núcleo F1 y a la corteza F2. También forma parte de los objetos de la presente invención un procedimiento específico de preparación de dicha dispersión acuosa.

Un segundo objeto más específico de la dispersión acuosa de la presente invención es una dispersión acuosa de polímero, la cual comprende al menos una dispersión tal como se ha definido como primer objeto de la presente invención y, además, al menos una segunda dispersión de polímero no estructurada, seleccionándose dicho polímero entre varios polímeros reactivos o no reactivos y, de manera más particular, entre los poliésteres, de manera más particular los poliésteres insaturados y, de forma aun más preferente, los alquidos, las poliamidas y los poliuretanos.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento o de tratamiento que comprende al menos una dispersión de la invención como se ha definido de acuerdo con el primero o el segundo objeto definidos más arriba. Se refiere en particular a unas composiciones de revestimientos de protección y/o de decoración entre las pinturas, barnices, lasures, tintas o adhesivos, y a unas composiciones de tratamiento de fibras.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de dispersiones definidas de acuerdo con la presente invención en los revestimientos, de manera más particular los revestimientos de protección y/o de decoración, o en el tratamiento de fibras.

Los últimos objetos de la invención se refieren respectivamente a un sustrato revestido a partir de una composición de revestimiento de acuerdo con la invención y a una fibra tratada con una composición de tratamiento, comprendiendo las dos composiciones respectivamente al menos una dispersión como se ha definido de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, el primer objeto de la presente invención es una dispersión acuosa de polímero que comprende unas partículas estructuradas en núcleo/corteza duro/blando, con las siguientes características específicas:

– la fase de polímero del núcleo F1 tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 entre 60 y 120 °C, de preferencia entre 60 y 100 °C; y

- la fase de polímero de la corteza F2 tiene una temperatura de transición vítrea Tg2 entre -20 y 40 °C, de preferencia entre -15 y 30 °C, y dicha dispersión presenta una temperatura mínima de formación de película TMFP entre 0 y 50 °C, de preferencia entre 0 y 40 °C;

5 - la fase F1 representa entre un 15 y un 60 %, de preferencia entre un 20 y un 60 %, y de manera más preferente entre un 20 y un 55 % en peso con respecto al peso total de monómeros de dicha dispersión (es decir peso total de F1+F2); y

- la fase F1 comprende al menos un monómero M1 que presenta al menos dos insaturaciones etilénicas copolimerizables, de manera más particular que tiene una función de agente reticulante, y al menos un monómero M2 etilénicamente insaturado portador de al menos una función de ácido y/o anhídrido carboxílico;

10 - la fase F2 representa entre un 40 y un 85 %, de preferencia entre un 40 y un 80 %, y de manera más preferente entre un 45 y un 80 % en peso del total de los monómeros de dicha suspensión; y

dicha fase F2 comprende:

15 - al menos un monómero M3 seleccionado entre los monómeros que llevan, además de la insaturación etilénica polimerizable, al menos un grupo seleccionado entre acetoacetoxi, como el que lleva el (met)acrilato acetoacetoxietilo (AAEM), diacetona como el que lleva la diacetona acrilamida (DAAM), metilol como el que lleva la N-metilolacrilamida (NMA), o alcoxisilano como el que llevan los (met)acrilatos de alcoxisilanos, con como monómeros M3 preferentes la DAAM, la NMA, la IAAEM y los (met)acrilatos de alcoxisilano. En el caso de que el monómero M3 sea portador de un grupo acetoacetoxi, se puede utilizar la adición en la pospolimerización de un compuesto hidrosoluble o hidrodispersable portador de al menos dos funciones de tipo amina o hidrazida, y de forma similar en el caso de que el monómero M3 sea portador de un grupo diacetona se puede utilizar un compuesto hidrosoluble o hidrodispersable en C4, C6 o C8, dicho compuesto es portador de al menos dos funciones hidrazida como la bishidrazida del ácido adípico, con el fin de poder hacer que la dispersión reticule durante la formación de película mediante la eliminación del agua.

25 De preferencia, dicha fase F2 también comprende al menos un agente de transferencia seleccionado entre los mercaptanos hidrófilos o que llevan un grupo iónico.

30 De hecho, dichos grupos acetoxi, diacetona, metilo, alcoxisilano de dichos monómeros M3 proporcionan a dicha dispersión de la invención un carácter de dispersión autorreticulable que se comporta como un sistema 1K (autorreticulable monocomponente) en la pospolimerización, durante la etapa de formación de película-secado, viéndose favorecida la autorreticulación por la eliminación del agua y del agente neutralizante durante dicho secado en el proceso de formación de película.

De manera más particular, dicha fase F1 de polímero está constituida por una fase de polímero de simiente F0 y por una fase de polímero F'1 complementaria, lo que significa complementaria a F0 para dar F1, estando la composición de dicha fase F0 exenta de dichos monómeros M1 y M2 y pudiendo las composiciones de F0 y F'1 en el resto (con la excepción de M1 y M2) ser idénticas o diferentes.

35 De preferencia, dicha fase F2 comprende al menos un segundo agente de transferencia seleccionado entre los mercaptanos hidrófobos, siendo la relación en peso entre agente hidrófilo y agente hidrófobo superior a 1 y, de preferencia, superior a 1,5. El porcentaje global en peso de dicho primer y dicho segundo agentes de transferencia representa entre un 0,02 y un 2 % y, de preferencia, entre un 0,05 y un 1,5 % con respecto al peso total de monómeros de dicha dispersión (peso total de las fases F1+F2). Con respecto a F2, este % en peso varía entre un 40 0,02 y un 5 % y, de preferencia, entre un 0,05 y un 4 %.

De manera más preferente, cuando el porcentaje en peso de F1 supera el 35 %, de preferencia el 30 %, en este caso dicha Tg1 sigue siendo inferior a 75 °C.

45 Dichas Tg1 y Tg2, como se han definido en la presente invención, se determinan mediante el cálculo por la ecuación de Fox y en este cálculo se tiene en cuenta la presencia potencial de plastificante o de cualquier otro componente, incluidos los monómeros residuales que pueden desempeñar dicha función y afectar de este modo a la Tg del polímero.

La diferencia entre dichas Tg1 y Tg2 calculadas de este modo varía de preferencia entre 20 y 140 °C y, de preferencia, entre 30 y 115 °C.

50 El monómero M1 de la fase F1 se puede seleccionar entre los monómeros ésteres alílicos monofuncionales o multifuncionales derivados de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados (como (met)acrilato de alilo, maletato de monoalilo o de dialilo), tetrahidroftalato de monoalilo o de dialilo) o ésteres alílicos multifuncionales de

- ácidos di- o policarboxílicos saturados (como ftalato de dialilo, trimesitato de trialilo), u otros monómeros polialfílicos (como trialilo cianurato), los ésteres (met)acrílicos multifuncionales con una funcionalidad de al menos 2 como los di(met)acrilatos de polialquileno glicol (como di(met)acrilato de etileno glicol, di(met)acrilato de tripropileno glicol, di(met)acrilato de dietileno glicol), los di(met)acrilatos de alquileno dioles o polioles, de preferencia con alquileno que va de C2 a C8 (como di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,3-butileno glicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentil glicol, tri(met)acrilato de trimetilol propano), y los polivinilbencenos (como los divinilbencenos, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, trivinilbenceno). Se prefieren los (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol.
- 5
- El monómero M2 de la fase F1 se puede seleccionar entre los ácidos: (met)acrílico fumárico, maleico, itacónico, vinilbenzoico, crotonico o isocrotonico y/o sus anhídridos y, de preferencia, el ácido metacrílico (AMA) y/o ácido acrílico (AA). El AA y el AMA son los más preferentes.
- 10
- De manera más particular, dichos monómeros M1 y M2 de la fase F1 representan un porcentaje global en peso que va del 0,5 al 10 % y, de preferencia, del 1 al 8 % del peso total de la fase F1, representando dicho monómero M2 del 0,1 al 5 % y, de preferencia, del 0,2 al 4 % en peso de dicha fase F1.
- 15
- En la dispersión de acuerdo con la invención, también la fase F2, como F1, comprende al menos un monómero M2 como se ha definido más arriba, con unos porcentajes respectivos de M2 en las fases F1 y F2 tales que la relación entre el porcentaje de M2 en F1 y el de F2 varía de 1/1 a 1/10 y, de preferencia, de 1/2 a 1/8.
- Dicho monómero M3 puede estar presente en dicha fase F2 con un porcentaje en peso que va del 1 al 25 %, de preferencia del 1 al 15 % expresado con respecto al peso total de F1+F2, de manera más particular con un % expresado frente a F2 que va del 1 al 60 %, de preferencia del 1,5 al 40 %.
- 20
- De acuerdo con un modo más preferente de la presente invención, dicho monómero M3 lleva un grupo diacetona y dicha dispersión comprende, además, en su forma dispersada bishidrazida de ácido adípico que se añade a la dispersión al final de la polimerización de F1 y F2, antes o después de la adición del agente neutralizante.
- De acuerdo con un modo más preferente de la presente invención, dicho monómero M3 lleva un grupo acetoacetoxi, el cual se convierte cuantitativamente en la forma bloqueada de grupo eno-amina, y esto al final de la polimerización de F1 y F2.
- 25
- De acuerdo con un modo más preferente de la presente invención, dicho monómero M3 lleva un grupo acetoacetoxi, el cual se convierte cuantitativamente en la forma bloqueada de grupo eno-amina, y esto *in situ* durante la polimerización correspondiente a (la obtención) de la fase F2, estando dicha fase F2, en dicho caso, exenta de cualquier monómero M2 como se ha definido con anterioridad.
- 30
- De acuerdo con un modo aun más particular, dicha fase F1 puede comprender también (además de F2), al menos un monómero M3 que lleva un grupo acetoacetoxi. De manera aun más particular en este caso, dicho grupo acetoacetoxi de la fase F1 se puede convertir en la forma bloqueada eno-amina, y esto durante la polimerización correspondiente a (la obtención) de la fase F2. De hecho, la conversión en eno-amina en la fase F1 se obtiene, en este caso, tras la polimerización correspondiente a la obtención de la fase F1.
- 35
- En la dispersión de la invención, dicha fase F2 puede comprender, además de unos monómeros M2 y/o M3, al menos otro (es decir distinto) monómero M4, portador, además de la insaturación etilénica polimerizable, de al menos un grupo funcional seleccionado entre: hidroxilo como lo llevan los hidroxialquil (met)acrilatos con alquilo de C2 a C4 (como el HEMA, HPMA), amina como lo llevan los aminoalquil (met)acrilatos o aminoalquil (met)acrilamidas, por ejemplo el MADAME (metacrilato de dimetil amino etilo) o el MATBAE (metacrilato de t-butil aminoetilo), oxirano como lo lleva el (met)acrilato de glicidilo (como el MAGLY), fosfatos, fosfonatos o fosfinatos como los llevan los fosfatos o fosfonatos o fosfinatos de hidroxilo alquilo (met)acrilatos y de hidroxilo alquilo etoxilado y/o propoxilado (met)acrilato, amida como lo lleva la (met)acrilamida, sulfato y sulfonato como los llevan los (met)acrilatos de hidroxilo alquilsulfonatos (como el metacrilato de hidroxilo etil sulfonato) o los (met)acrilamida de hidroxilo alquilsulfonatos (como el ácido acrilamido propano sulfónico) y sus sales o imida como la maleimida o aziridina como lo lleva el metacrilato de 1-(2-hidroxietil), aziridina u oxazolona o imidazol como lo lleva el metacrilato de 2-etil-2-oxoimidazolidin-1-il, con la condición de que la elección de los monómeros M4 se realice de tal modo que se evite una reacción o interacción iónica durante la síntesis que haría esta imposible entre los diferentes grupos de monómeros M4 o entre los grupos de los monómeros M4 y los grupos de los demás monómeros.
- 40
- 45
- 50
- Dicha fase F2 puede comprender, además de estos monómeros (M2 y/o M3 y/o M4), al menos otro (es decir distinto) monómero M5, seleccionado entre al menos un aceite (ésteres de glicerol) de ácidos grasos insaturados en C10 a C36 (incluidos los dímeros) y/o al menos un éster metílico correspondiente a estos ácidos grasos, de preferencia al menos un aceite de lino y/o al menos un éster metílico de ácido linoleico y/o linoléico.

De acuerdo con un modo preferente de la invención, dicha fase F2 de la dispersión de la presente invención comprende a la vez el monómero M3 y el monómero M5 como se han definido con anterioridad.

5 En lo que se refiere a la estructura en monómeros (o composición en monómeros) de las fases F1 y F2, esta pueden ser o bien a base de monómeros puramente acrílicos y, por lo tanto, con una estructura pura acrílica (significando aquí « acrílica » a la vez acrílica y/o metacrílica), o bien a base de una estructura mixta que puede comprender en una de las dos fases (F1 o F2) o en las dos fases unos monómeros vinil aromáticos, de manera más particular el estireno y/o vinil toluenos. De manera más particular, F1 y/o F2 puede comprender dichos monómeros vinilaromáticos. De acuerdo con otra variante, únicamente la fase F1 es puramente acrílica y de acuerdo con otra variante únicamente la fase F2 es puramente acrílica, y de acuerdo con una tercera variante las dos fases F1 y F2 son puramente acrílicas y, por lo tanto, como consecuencia dicha dispersión también lo es (puramente acrílica).

15 De acuerdo con otra variante de la dispersión de la presente invención, la fase F2 comprende unos monómeros vinil aromáticos y la fase F1 es puramente acrílica y de acuerdo con otra variante la fase F2 es puramente acrílica y la fase F1 comprende unos monómeros vinil aromáticos como se han definido con anterioridad. Las variantes más preferentes de la dispersión de la invención corresponden a: una fase F1 que comprende unos monómeros vinil aromáticos siendo una fase F2 puramente acrílica, siendo en este caso la dispersión de tipo estireno-acrílica y una dispersión que (F1 y F2) es puramente acrílica.

20 Dicha fase F1 puede comprender y, de preferencia comprende, una fase de simiente F0, exenta de monómeros M1 y M2, como se han definido con anterioridad, representando dicha fase F0 en peso entre el 2 y el 25 % y, de preferencia, entre el 5 y el 20 % del peso de dicha fase F1. De manera más particular, la fase F1 se obtiene antes de dicha fase F2, dicha fase F2 se obtiene mediante la polimerización de los monómeros correspondientes de esta fase de polímero, a una temperatura inferior o igual y, de preferencia, inferior a Tg1 como se ha definido con anterioridad. De manera aun más preferente, se sitúa a una temperatura (de polimerización de F2) de al menos 5 grados inferior a Tg1.

25 La dispersión de la invención, como se ha descrito con anterioridad, se puede obtener mediante la polimerización en emulsión, que comprende (es decir en presencia de) una simiente F0, y con las siguientes características adicionales particulares:

– dicha simiente F0 comprende entre el 0,1 y el 1,5 % y, de preferencia, entre el 0,3 y el 1,2 % en peso expresado con respecto al peso total F1+F2, de al menos un tensioactivo aniónico;

30 – la fase F1 comprende entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,1 y el 1,5 % en peso del peso total F1+F2, de al menos un tensioactivo aniónico que puede ser el mismo o diferente que el de la simiente F0, teniendo como opción la posibilidad de un segundo tensioactivo aniónico diferente del primero manteniéndose el porcentaje en peso de esos dos tensioactivos aniónicos de F1 entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,1 y el 1,5 % del peso total de F1+F2;

35 – la fase F2 comprende entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,2 y el 2,5 % en peso con respecto al peso total F1+F2, de al menos dos tensioactivos:

a) siendo el primero no iónico y seleccionándose entre los alcoholes grasos alcoxilados, de preferencia alcoholes grasos en C12 a C16 alcoxilados, siendo las unidades alcoxi preferentes unas unidades etoxi y/o propoxi y, de manera más preferente, unas unidades etoxi, siendo de preferencia el número de dichas unidades alcoxi entre 3 y 50, y de manera más preferente entre 5 y 40 unidades etoxi;

40 b) siendo el segundo aniónico, que puede ser idéntico o diferente del definido para F0.

45 El tensioactivo aniónico no especificado se puede seleccionar entre los sulfatos o sulfonatos o fosfatos o fosfonatos de alcoholes grasos en C9 a C14, eventualmente alcoxilados, con como unidades alcoxi el etoxi y/o el propoxi, siendo el etoxi la unidad alcoxi más preferente y con un número preferente de unidades alcoxi que van de 2 a 30, de preferencia de 2 a 10, seleccionándose de preferencia dicho tensioactivo aniónico entre el dodecilsulfonato, el lauril sulfato de sodio, el lauril sulfato de sodio etoxilado, el isotridecilsulfato de sodio etoxilado, el lauril fosfato de amonio etoxilado o el sulfosuccinato.

50 Como tensioactivo no iónico, se puede seleccionar entre los alcoholes grasos alcoxilados, de preferencia alcoholes grasos en C12 a C16 alcoxilados, siendo las unidades alcoxi preferentes unas unidades etoxi y/o propoxi, y de manera más preferente unas unidades etoxi, siendo de preferencia el número de dichas unidades alcoxi de preferencia entre 3 y 50, y de manera más preferente entre 5 y 40 unidades etoxi.

De manera más precisa, el procedimiento de preparación de una dispersión, como se ha definido de acuerdo con la invención, comprende al menos las 3 etapas siguientes:

- i) una etapa de siembra que comprende una prepolimerización (parcial o completa) de una composición de simiente F0 exenta de monómeros M1 y M2 y con unas partículas de simiente que tienen un tamaño inferior o igual a 30 nm, y que representan un porcentaje en peso que va del 2 al 25 % y, de preferencia, del 5 al 20 % con respecto al peso de dicha fase F1;
- 5 ii) una etapa de polimerización de una composición de monómeros F'1 que comprende dichos monómeros M1 y M2 y que dan la fase de polímero F'1, constituyendo de este modo con el polímero de simiente F0, obtenido en la etapa i), dicha fase de polímero F1 del núcleo de la partícula, pudiendo dicha composición de monómeros F'1, a excepción de la presencia de los monómeros M1 y M2, ser idéntica o diferente de la de la composición de simiente F0;
- 10 iii) una etapa de polimerización de una composición de monómeros F2, que da lugar a dicha fase F2.

Los iniciadores de la etapa de siembra (i) representan un porcentaje en peso de entre el 0,1 y el 0,4 % del peso total F1+F2.

En lo que se refiere a los intervalos de temperatura utilizados en este procedimiento:

- tanto la etapa i) como la etapa ii) se realizan a una temperatura de entre 75 y 90 °C;
- 15 - la etapa de polimerización iii) se realiza a una temperatura inferior o igual a Tg1 y, de preferencia, inferior a Tg1, y de manera más preferente inferior al menos 5 grados con respecto a Tg1, esto para un procedimiento a presión atmosférica.

De acuerdo con un modo preferente del procedimiento, la etapa ii) de polimerización en emulsión de la composición de monómeros F'1 (y de preferencia F1) se continúa hasta un porcentaje de conversión de al menos el 95 %, antes de la adición de la composición de monómeros F2.

20

El segundo objeto más específico de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención es una dispersión acuosa de polímero, que comprende, además de (al menos) una primera dispersión acuosa de polímero como se ha definido más arriba, al menos otra segunda dispersión acuosa de polímero (o de resinas dispersables en el agua), de preferencia a base de resinas poliésteres saturadas y/o insaturadas y, de manera más particular, de resinas alquídicas, de manera aun más particular unas resinas alquídicas modificadas, como modificadas acrílicas, o mediante el estireno o mediante el uretano o mediante la amida o mediante un tratamiento oxidante, o a base de copolímeros acrílicos, o a base de oligómeros acrílicos acrilados, o a base de poliuretanos, o a base de resinas de hidrocarburos, como resinas de hidrocarburos alifáticos, en C5 o aromáticos en C9 o mixtos en C5/C9. De manera más preferente, dicha dispersión de acuerdo con la invención comprende, además de (al menos) una dispersión acuosa como se ha definido de acuerdo con el primer objeto de la invención definido más arriba, al menos otra (segunda) dispersión de polímero que es a base de al menos una resina alquídica como se ha definido más arriba (modificada o no modificada y en el caso de que esté modificada: modificada acrílica, mediante estireno, uretano o amida o mediante tratamiento oxidante). De acuerdo con este último caso preferente, dicha dispersión acuosa comprende una dispersión de alquido (o de resina alquídica) con un porcentaje en peso de dicha resina alquídica que representa entre el 15 y el 45 % del peso total del alquido y del otro polímero de la dispersión como se ha definido más arriba de acuerdo con el primer objeto de la invención (dicho otro polímero de la dispersión correspondiendo a F1+F2). Con respecto al peso total de los monómeros F1+F2, este porcentaje varía en un intervalo que va del 15 al 85 %.

25

30

35

De acuerdo con un modo más preferente, dicha dispersión acuosa, como se ha definido con anterioridad como segundo objeto específico de la dispersión de la invención, comprende como dispersión de polímero (definido como primer objeto de la invención), al menos una dispersión acuosa que comprende al menos un monómero M5 seleccionado entre al menos un aceite (éster de glicerol) de al menos un ácido graso insaturado en C10 a C36 y/o al menos un éster metílico correspondiente de estos ácidos grasos y, de manera más preferente, al menos un aceite de lino y/o un éster metílico de ácido linoleico y/o linolénico. La modificación mediante dicho monómero M5 de la dispersión de polímero definida como primer objeto de la invención, contribuye a mejorar de forma sustancial la resistencia química, la resistencia al *blocking*, la compatibilidad y adherencia de la película de dicha dispersión con un revestimiento alquídico, aplicado o bien después o bien antes de dicha película sobre el mismo sustrato que hay que proteger y/o decorar.

40

45

Dicha dispersión, tal como se define como segundo objeto más específico de la dispersión de la invención, tiene la ventaja de poder prepararse mediante la simple mezcla de al menos otra dispersión acuosa de polímero o de resina como se ha definido con anterioridad y, de preferencia, mediante la simple mezcla de al menos una dispersión acuosa alquídica, con al menos una dispersión acuosa como se ha definido como primer objeto de la presente invención.

50

Otro objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento o una composición de tratamiento que comprende al menos una dispersión acuosa como se ha definido con anterioridad de acuerdo con el segundo objeto de la invención.

5 De acuerdo con una primera posibilidad, dicha composición de revestimiento es una composición de revestimiento de protección y/o de decoración y se selecciona, de preferencia, entre las pinturas, barnices, lasures, tintas o adhesivos.

10 De preferencia, la composición de tratamiento es una composición de tratamiento de fibras, que pueden ser naturales o de síntesis, orgánicas o minerales y pueden presentarse en forma de fibras aisladas o en forma de fieltro o de tejidos tejidos o no tejidos. Como ejemplos de fibras, se pueden citar: fibras de vidrio, de carbono, textiles, de aramida como el Kevlar®.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de una dispersión acuosa como se ha definido de acuerdo con el primer objeto o como se ha definido de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención, objetos definidos con anterioridad y más arriba, en los revestimientos de protección y/o de decoración o en el tratamiento de fibras.

15 El uso de dichas dispersiones de acuerdo con la invención en los revestimientos se refiere de manera más particular a la protección y/o a la decoración de sustratos, de preferencia seleccionados entre la madera, el cartón, el metal, el plástico, el yeso, el cemento, el fibrocemento y el vidrio.

Dicho uso en el tratamiento de las fibras de vidrio y de las fibras textiles se puede realizar con dichas fibras en forma de fibras tejidas o no tejidas.

20 Otro objeto de la invención se refiere a un revestimiento, que se obtiene mediante el uso de al menos una dispersión como se ha definido de acuerdo con el primer o el segundo objeto de dispersión de la presente invención o mediante el uso de una composición de revestimiento como se ha definido más arriba de acuerdo con la presente invención.

25 Por último, también forman parte de la invención, en primer lugar, un sustrato revestido con al menos una capa de al menos una composición de revestimiento como se ha definido con anterioridad de acuerdo con la presente invención, y a continuación una fibra tratada con al menos una composición de tratamiento como se ha definido más arriba de acuerdo con la presente invención.

Los siguientes ejemplos en la parte experimental, sin limitar en absoluto el alcance de la invención, se presentan con el fin de ilustrar mejor la presente invención, su rendimiento y ventajas técnicas.

Parte experimental

30 A) Descripción de materias primas, de preparación de las dispersiones y formulaciones de aplicación y de pruebas utilizadas

1) Materias primas de preparación de las dispersiones (véase la siguiente tabla 1)

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

| Componentes | Funciones | Naturalezas químicas | Proveedores |
|------------------------------|--------------|---|-------------|
| Aerosol ^R A 102 | Tensioactivo | Sulfosuccinato de alcohol graso etoxilado, sal de sodio (C10-C12) solución al 30 % en el agua | Cytec |
| Disponil ^R FES 32 | Tensioactivo | Poliglicol éter sulfato de alcohol graso, sal de sodio solución al 31 % en el agua | Cognis |
| Tergitol ^R 15S9 | Tensioactivo | Alcohol graso etoxilado secundario con 9 OE, 100 % | Dow |
| HDDA | Reticulante | Hexanodiol diacrilato (HDDA) | Sartomer |
| ABu | Monómero | Acrilato de Butilo | Arkema |
| MAM | Monómero | Metacrilato de Metilo | Arkema |
| AA | Monómero | Ácido Acrílico | Arkema |
| AAEM | Reticulante | Metacrilato de Aceto Acetoxi Etilo | Hunstman |
| Radia ^R 7061 | - | Éster metílico de aceite de lino | Oleon |
| nDDM | Mercaptano | N-dodecilmercaptano | Acros |
| MPP | Mercaptano | Ácido mercaptopropiónico | Acros |

(continuación)

| Componentes | Funciones | Naturalezas químicas | Proveedores |
|---|----------------|---|-------------|
| Na ₂ S ₂ O ₈ | Peróxido | Persulfato de sodio | Aldrich |
| Na ₂ S ₂ O ₅ | Reductor | Metabisulfito de sodio | Prolabo |
| TBHP | Peróxido | Hidroperóxido terc-butilo al 70 % | Aldrich |
| SFS | Reductor | Formaldehído sulfoxilato de sodio | Bruggeman |
| NaOH | Neutralización | Hidróxido de sodio | Prolabo |
| Acticide ^R MBS | Biocida | Solución acuosa de metilisotiazolina (MIT) y de benzisotiazolinona (BIT) (2,5 % MIT /2,5 % BIT) | Thor |

5 2) Modo operativo de preparación de las dispersiones aquí estudiadas

El modo operativo que se describe a continuación describe la síntesis de la dispersión de acuerdo con el ejemplo 1. Lo mismo sucede con las otras dispersiones de los otros ejemplos que se describen en esta patente salvo por las indicaciones señaladas de composiciones o de otros parámetros. En efecto:

10 Las cantidades de monómeros M1 y M2 en F1, así como las de M2 y M3 en F2 se mantienen sin cambios con respecto al conjunto de los monómeros F1+F2 (en 100 p de monómeros F1+F2), en todos los ejemplos.

A continuación, las Tg del núcleo (Tg1) y de la corteza (Tg2) se ajustan variando la proporción en peso de metacrilato de metilo y de acrilato de butilo presentes en cada una de las fases F1 y F2, de acuerdo con la ecuación de Fox y de manera que se obtenga, con los otros monómeros presentes, el porcentaje en peso total de cada una de las fases F1 y F2, siendo 100 su suma.

15 Material utilizado:

Un reactor de 3 l (capacidad interna) de vidrio, equipado con una doble envolvente, provisto de una agitación eficaz (vórtice), de un refrigerante de triple flujo, de un control y de una regulación de la temperatura de la materia. El reactor comprende el número de conexiones de introducción necesarias para la introducción separada de los diferentes componentes, así como una introducción específica para la inertización del conjunto por medio del nitrógeno. Antes de cada síntesis se verifica la estanqueidad. La instalación está equipada con un sistema que permite controlar los flujos de introducción de los componentes.

Preparación de la carga inicial en el pie de cuba:

Se solubilizan 12 g de Disponil FES 32 en 1.016 g de agua mineralizada en el pie de cuba. La temperatura del pie de cuba se lleva a 85 °C.

25 Preparación de la simiente F0:

Mezclar 19,5 g de MAM + 19,5 g de ABu.

Preparación de la preemulsión F'1:

Se dispersan 12 g de Aerosol A102 y 24 g de Disponil FES 32 en 95 g de agua desmineralizada con una buena agitación.

30 Se añaden uno tras otro y con una buena agitación:

- 264,2 g de MAM;
- 15 g de ABu;
- 12 g de HDDA;
- 6 g de AA.

35 La preemulsión formada de este modo es blanca y estable, y se mantendrá con una ligera agitación.

ES 2 436 272 T3

Esta se utilizará para la síntesis del núcleo de la partícula, F1, compuesto por F0 y F'1 ($F1 = F0 + F'1$).

Preparación de la preemulsión F2:

Se dispersan 12 g de Aerosol A102 y 6 g de Tergitol 15S9 en 171,7 g de agua con una buena agitación.

Se añaden uno tras otro y con agitación:

- 5 - 318,3 g de MAM;
- 408,3 g de ABu.

Se obtiene una preemulsión blanca y estable.

Se extrae un 10 % de esta preemulsión, esto es 91,6 g, y se utilizan para realizar una siembra antes de la colada de F2.

10 A continuación se añaden en la preemulsión, todavía con una buena agitación:

- 120 g de AAEM;
- 18 g de AA;
- 1,2 g de MPP.

Esta preemulsión, F2, blanca y estable, se utilizará para la síntesis de la corteza de la partícula.

15 Preparación de las soluciones de catalizadores:

Se solubilizan 4,2 g de persulfato de sodio en 80 g de agua.

Se solubilizan 1,2 g de metabisulfito de sodio en 10,8 g de agua.

Se solubiliza 1 g de TBHP (70 %) en 4,5 g de agua.

0,5 g de SFS en 11,5 g de agua.

20 Procedimiento de polimerización:

i) Siembra F0

Al ser estable el pie de cuba con la carga inicial a una temperatura de 85 °C, se introducen entonces para la siembra F0, la mezcla de 19,5 g de MAM y 19,5 g de ABu. Una vez se ha estabilizado la temperatura, se añade un 70 % 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 30 nm y la conversión es superior al 70 %.

ii) Síntesis del núcleo F1

La introducción de la preemulsión F'1 dura 90 minutos, a una temperatura de polimerización de 85 °C.

iii) Etapa de cocción térmica y enfriamiento

La temperatura se mantiene durante 60 minutos a 85 °C. Al final de la cocción térmica se enfría el medio reactivo a 65 °C. La conversión está entonces próxima al 100 %.

iv) Síntesis de la corteza F2

A 65 °C, la siembra constituida por 91,6 g de la fracción de F2 se introduce dentro del reactor. Se mezcla durante al menos 5 min.

Inicio de las introducciones separadas:

- el 100 % de la segunda preemulsión F2 (tras la siembra);
- un 30 % de la solución de iniciador;
- el 100 % de la solución de activador.

5 Durante las coladas, que duran 150 minutos, la temperatura del medio se mantiene a 65 °C. A esta etapa le sigue una post-cocción de una duración de 30 minutos a 65 °C.

v) Tratamiento redox

Se añaden las soluciones de TBHP y SFS a 65 °C en 30 minutos. A este tratamiento redox le sigue una cocción a 65 °C durante 30 minutos antes de su enfriamiento a temperatura ambiente.

vi) Adiciones finales

10 A 30-35 °C, se neutraliza el látex mediante la adición de sosa con pH 8 y se adiciona posteriormente un biocida. A continuación se filtra en una tela de 100 µm. El extracto seco es del 41,5 %.

El tamaño de partícula final es de aproximadamente 90 nm, la viscosidad es inferior a 100 mPa.s, la TMFP medida es de 5 °C.

15 La lista de las diferentes dispersiones acuosas preparadas basándose en este modo operativo se presenta en la siguiente tabla 2, con la indicación de los parámetros que varían de un ensayo a otro.

3) Dispersiones preparadas y características variables (véase la siguiente tabla 2)

Tabla 2: Dispersiones preparadas

| Nº. | % F0 | % F'1 | % F1 / % F2 | Tg F0 (°C) | Tg F'1 (°C) | Tg F1 Tg1 (°C) | Tg F2 Tg2 (°C) | Tg media (°C) | Observaciones |
|-----|------|-------|-------------|------------|-------------|----------------|----------------|---------------|---|
| 1 | 3,25 | 24,75 | 28/72 | 4 | 91 | 79 | 0 | 18 | de acuerdo con la invención |
| 2 | 3,25 | 36,75 | 40/60 | 4 | 70 | 64 | -15 | 12 | de acuerdo con la invención |
| 3 | 3,25 | 24,75 | 28/72 | 4 | 92 | 79 | 0 | 18 | ensayo comparativo F1 sin M1 |
| 4 | 3,25 | 24,75 | 28/72 | 4 | 91 | 79 | 0 | 18 | ensayo comparativo F1 sin M2 |
| 5 | 3,25 | 24,75 | 28/72 | 4 | 92 | 79 | 0 | 18 | ensayo comparativo F1 sin M1 ni M2 |
| 6 | 3,5 | 36,5 | 40/60 | 70 | 71 | 71 | -10 | 17 | de acuerdo con la invención |
| 7 | 3,5 | 36,5 | 40/60 | 70 | 71 | 71 | -10 | 17 | de acuerdo con la invención (efecto M5): adición de Radia ^R 7061 en F2 |

En el ejemplo 7, la cantidad de Radia 7061 introducida durante la síntesis de la corteza (F2) es del 2 % con respecto al peso total F1+F2.

20 Las Tg de las fases se calculan de acuerdo con la ecuación de Fox, a partir de las Tg de los homopolímeros como se indica a continuación:

| Monómero | Abreviatura | Tg (°C) |
|----------------------------------|-------------|---------|
| Ácido acrílico | AA | 106 |
| Ácido metacrílico | AMA | 228 |
| Acrilato de butilo | ABu | -54 |
| Metacrilato de acetoacetoxietilo | AAEM | 18 |
| Metacrilato de metilo | MAM | 105 |

4) Caracterización físico-química de las dispersiones

a) Extracto seco (ES)

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

b) pH

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

c) Viscosidad

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

d) Tamaño de las partículas

10 El tamaño de las partículas se mide mediante Espectroscopia de Correlación de Fotones (PCS), por medio de un aparato N4+ de Beckam Coulter. La muestra se diluye (de 3 a 5 gotas de emulsión en 50 ml de agua) en un tanque de poliestireno con agua desionizada en un filtro de acetato de celulosa de 0,22 µm. El tamaño de las partículas se mide a una temperatura de 25 °C, con un ángulo de medición de 90° y con una longitud de onda del láser de 633 nm.

15 e) Temperatura mínima de formación de película (TMFP) medida y esperada en función de la estructuración o no de la partícula

La TMFP de las dispersiones acuosas se mide de acuerdo con la norma ISO 2115.

20 Hay que señalar que la TMFP esperada para una partícula perfectamente estructurada en núcleo F1 / corteza F2 duro/blando, está próxima (más o menos en función también del % de F2) de la Tg2 (véase la figura 9). Cuando la TMFP está próxima a la Tg media, esto es señal de que la partícula está no estructurada (mezcla de las fases F1 y F2). De manera más particular, se puede considerar en una primera aproximación que para una partícula perfectamente estructurada con un % de F2 que supera el 60 %, dicha TMFP (esperada) tiende a confundirse con la Tg2 salvo por la precisión de medición de la TMFP (± 2 °C) y de la Tg2 (ecuación de Fox). Para un % de F2 de hasta el 60 %, la TMFP esperada varía de acuerdo con las indicaciones que se presentan en la tabla 9.

f) Rendimiento mecánico

25 Resistencia a la tracción:

Los ensayos de resistencia a la tracción se han realizado en una máquina de tracción MTS 1MH, a una temperatura de 23 °C y con una humedad relativa (HR) del 50 %, y con una célula de 50 N.

La velocidad del ensayo es de 5 mm/min.

5) Preparación de las formulaciones de revestimientos (pinturas)

30 5.1) Materias primas (véase la siguiente tabla 3)

Tabla 3: Materias primas utilizadas en las formulaciones de pintura

| Componente | Función | Naturaleza química | Proveedor |
|-------------------------------|------------------------------------|--|---------------------------|
| Acticide [®] MBS | Biocida | Solución acuosa de metilisotiazolina (MIT) y de benzisotiazolinona (BIT) | Thor |
| Propilenoglicol | Disolvente | - | Acros |
| AMP 90 | Agente neutralizante | 2-amino-2-metil-1-propanol | Angus Chemie |
| Disperbyk [®] 190 | Dispersante | Copolímero bloqueado de alta masa molecular | Byk Chemie |
| Tiona 595 | Pigmento | Dióxido de titanio | Millenium |
| Aquaflow [®] NHS 300 | Espesante | Poliéter poliactal modificado hidrofóbicamente | Hercules Aqualon |
| Byk [®] 022 | Antiespumante | polisiloxano | Byk-Chemie |
| Amoniaco | Agente neutralizador | - | VWR |
| Additol [®] VXW 6206 | Secante | Combinación de carboxilatos de Cobalto, Lito y Zirconio | Cytec Surface Specialties |
| Acrysol [®] RM-8 W | Espesante | Espesante HEUR (URetano de óxido de Etileno modificado Hidrofóbicamente) | Rhom & Haas |
| TEGO [®] Glide 450 | Aditivo de deslizamiento y tensión | Copolímero de siloxano poliéter | Tego-Chemie |
| Synaqua [®] 4804 | Emulsión alquídica | | Cray Valley |

La evaluación del rendimiento de las dispersiones acuosas descritas en la tabla 2 se lleva a cabo sobre unas películas aplicadas a partir de formulaciones de pinturas brillantes como se describen en las tablas 4 y 5.

5 5.2) Modo operativo de preparación de las formulaciones de las pinturas

Fabricación de la base de trituración:

Se introducen en un recipiente de forma sucesiva y con agitación el agua y los diferentes componentes, a gran velocidad en un dispersador Disperlux modelo 2075, hasta una finura < 10 µm.

Fabricación de la pintura:

- 10 Se introducen en un recipiente de forma sucesiva y con agitación el o los ligantes (o la emulsión alquídica secante y/o la dispersión acuosa), la base de trituración anteriormente preparada, el agua y los diferentes componentes.

5.3) Composición de las formulaciones: pinturas acrílicas (tabla 4) o alquídico-acrílicas (tabla 5)

Tabla 4: composición de las formulaciones de pinturas acrílicas

| Componente | Función | Partes en peso (%) |
|-------------------------------|---------|--------------------|
| Dispersión acuosa | - | 60,63 |
| Añadir la base de trituración | | |
| | | |

ES 2 436 272 T3

(continuación)

| <i>Componente</i> | Función | Partes en peso (%) |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <i>Base de trituración:</i> | | |
| <i>Agua</i> | | 4,00 |
| <i>Acticide^R MBS</i> | <i>Biocida</i> | 0,20 |
| <i>Propileno glicol</i> | <i>Disolvente</i> | 2,00 |
| <i>AMP 90</i> | <i>Agente neutralizante</i> | 0,10 |
| <i>Disperbyk^R 190</i> | <i>Dispersante</i> | 0,72 |
| <i>Tiona 595</i> | <i>Pigmento</i> | 24,00 |
| <i>Byk^R 022</i> | <i>Antiespumante</i> | 0,15 |
| Añadir con agitación | | |
| | | |
| <i>Agua</i> | | 4,72 |
| <i>Aquaflow^R NHS 300</i> | <i>Espesante</i> | 2,56 |
| <i>Acrysol^R RM-8 W</i> | <i>Espesante</i> | 0,77 |
| <i>Amoniaco</i> | <i>Agente neutralizante</i> | ~0,20 hasta un pH final > 8,5 |
| <i>Total pintura</i> | | 100 |

5 Características de las formulaciones (calculadas por medio del programa informático de formulación « PV6FORMULA Version 2-3 » de Pierre Vergne - Inter Deposit Digital Number: IDDN.FR.001.280022.001.S.P.2001.000.30265):

Concentración pigmentaria en volumen: CPV = 19 %.

Extracto seco en peso = 52,3 %.

Extracto seco en volumen = 40 %

Densidad: d = 1,26.

10

Tabla 5: composición de las formulaciones de pinturas alquídicas-acríticas

| Componente | Función | Partes en peso (%) |
|--|---------------------------|--------------------|
| <i>Synaqua^R 4804</i> | <i>Emulsión alquídica</i> | 34,30 |
| <i>Additol^R VXW 6206</i> | <i>Secante</i> | 0,26 |
| <i>Dispersión acuosa</i> | - | 25,51 |
| Mezclar 5 min y a continuación Añadir la base de trituración | | |
| | | |
| <i>Base de trituración:</i> | | |
| <i>Agua</i> | | 5,32 |
| <i>Acticide^R MBS</i> | <i>Biocida</i> | 0,19 |
| <i>Disperbyk^R 190</i> | <i>Dispersante</i> | 0,60 |
| <i>Tiona 595</i> | <i>Pigmento</i> | 24,00 |

(continuación)

| Componente | Función | Partes en peso (%) |
|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Byk ^R 022 | Antiespumante | 0,19 |
| Añadir en agitación | | |
| Agua | | 4,11 |
| TEGO ^R Glide 450 | Aditivo de deslizamiento y tensión | 0,03 |
| Aquaflow ^R NHS 300 | Espesante | 2,53 |
| Acrysol ^R RM-8 W | Espesante | 2,98 |
| Total pintura | | 100 |

5 Características de las formulaciones (calculadas por medio del programa informático de formulación « PV6FORMULA Version 2-3 » de Pierre Vergne - Inter Deposit Digital Number: IDDN.FR.001.280022.001.S.P.2001.000.30265):

Concentración pigmentaria en volumen: CPV = 19 %.

Extracto seco en peso = 54,1 %.

Extracto seco en volumen = 41 %

Densidad: $d = 1,28$.

10 6) Rendimiento medido y métodos empleados

a) Viscosidad

Las viscosidades de las pinturas se miden por medio de un viscosímetro con un alto gradiente de cizallamiento CAP 1000 a 25 °C y a 10.000 s^{-1} (de acuerdo con la norma ISO 2884), y por medio de un viscosímetro Brookfield con un bajo gradiente de cizallamiento, a 10 rpm (de acuerdo con la norma ISO 2555).

15 b) pH

El pH de las formulaciones de pintura se mide de acuerdo con la norma ISO 976.

c) Brillo

20 Las mediciones se llevan a cabo por medio de un medidor de brillo « Micro-TRI-gloss » de BYK Gardner GmbH con unos ángulos de 20° y 60°, después de 24 horas de secado a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y con una HR del $50\% \pm 5\%$, sobre unas películas de dispersiones acuosas no formuladas de 150 μm depositadas sobre unas tarjetas Leneta 2A y sobre unas películas de pintura de 200 μm depositadas sobre unas placas de vidrio, de acuerdo con la norma ISO 2813.

d) Dureza

25 La dureza se evalúa por medio de un péndulo de dureza Persoz sobre unas películas húmedas de 100 μm aplicadas sobre placas de vidrio, después de 24 horas de secado (a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y con una HR del $50\% \pm 5\%$), de acuerdo con la norma ISO 1522.

e) Resistencia al *blocking*

30 Las pinturas que hay que evaluar se aplican sobre dos tarjetas Leneta 2A con un espesor seleccionado, por medio de un filmógrafo. Estas pinturas se almacenan en una sala climatizada (a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y con una HR del $50\% \pm 5\%$) durante un tiempo determinado. Las caras pintadas de estas tarjetas se sitúan a continuación enfrentadas entre 2 placas de vidrio. Se presiona el conjunto con una masa que permite obtener una presión de 50 g/cm^2 por toda la superficie de ensayo. Las caras pintadas se dejan en contacto en la sala climatizada, durante un tiempo determinado. Al final del tiempo de contacto, las tarjetas se separan de forma delicada estirando de las dos tarjetas, en todas las direcciones.

Los daños que se producen en las películas de pintura se cuantifican entonces en una escala que va de 0 a 8 de acuerdo con las indicaciones que ofrece la siguiente tabla 6:

Tabla 6: Escala de evaluación de la resistencia al *blocking*

| | |
|---|---|
| 0 | Sin adherencia entre las películas y ningún ruido durante la separación de las tarjetas |
| 1 | Separación de las películas con un ligero ruido, pero sin alteración de la superficie de ensayo |
| 2 | Arrancamiento < en 10 puntos en la superficie de ensayo |
| 3 | Arrancamiento < en 50 puntos en la superficie de ensayo |
| 4 | Arrancamiento > en 50 puntos en la superficie de ensayo |
| 5 | Arrancamiento de la superficie < en un 20 % de la superficie de ensayo |
| 6 | Arrancamiento de la superficie entre un 20 y un 50 % de la superficie de ensayo |
| 7 | Arrancamiento de la superficie > en un 50 % de la superficie de ensayo |
| 8 | Arrancamiento total de la superficie de ensayo |

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

- 5 - 200 µm húmeda / 24 horas de tiempo de secado a 23 °C ± 1 °C, con una HR del 50% ± 5 % / 24 horas de tiempo de contacto a 23 °C ± 1 °C, con una HR del 50 % ± 5 %.

f) Resistencia al agua

Se aplican unas películas húmedas de 200 µm sobre unas placas de vidrio, y a continuación se secan durante 7 días en una sala climatizada (23 °C +/- 1 °C y con una HR del 50 % +/- 5 %).

- 10 A continuación se depositan unas gotas de agua depositadas durante un tiempo determinado (15 minutos, 30 minutos) en la superficie de las películas de pintura, y se evalúan los daños causados, antes del secado y después de 24 horas de secado, en una escala que va de 0 a 4, de acuerdo con los datos de la siguiente tabla 7:

Tabla 7: Evaluación de la resistencia al agua

| | |
|---|---|
| 0 | Destrucción parcial o total de la película de pintura |
| 1 | Intensa formación de ampollas de la película de pintura |
| 2 | Formación de ampollas de la película de pintura visible a simple vista |
| 3 | Rastros apenas visibles a simple vista (formación de microampollas, hinchamiento, etc.) |
| 4 | Sin alteración de la película de pintura |

15 g) Resistencia a las manchas

Se prueba la resistencia a las manchas domésticas en las pinturas aplicadas en 200 µm en húmedo sobre unas placas de PVC Leneta P121-10N después de una semana de secado. Las manchas están en contacto con la pintura que hay que probar durante 15 min, de acuerdo con el siguiente modelo. La acotación se hace de acuerdo con la norma NF EN 12720 tras la limpieza de la mancha por medio de una solución diluida de Teepo. Esta acotación tiene en cuenta las pérdidas de brillo, las variaciones de coloración o las modificaciones de la estructura de la película de pintura probada:

- 20 5- Sin ningún cambio visible (ningún daño).
- 4- Ligero cambio de brillo o de color, únicamente visible cuando la fuente de luz se refleja en la superficie de ensayo o desde muy cerca del punto examinado, y se reenvía hacia el ojo del observador, o algunas marcas aisladas apenas visibles.
- 25 3- Marca ligera, visible desde varios ángulos de observación.

2- Marca pronunciada, encontrándose sin embargo la estructura de la superficie prácticamente sin cambios.

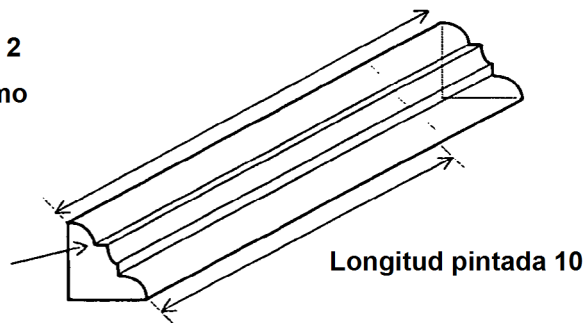
1- Marca pronunciada, modificándose la superficie, o bien levantándose el material completamente o de forma parcial.

Las manchas probadas son a base de: vino tinto, café, tinta azul.

5 h) Prueba de flexibilidad

Se depositan dos capas de pintura (secado entre capas de 24 horas) con un rendimiento de 10 m²/l en una cantonera de pino de 12 cm de longitud de acuerdo con el siguiente esquema.

Aplicación de la pintura en 2 de las 3 caras y en el extremo



10 Tras una semana de secado en una sala climatizada (a 23 °C +/- 1 °C y con una HR de 50 % +/- 5 %), se somete a las muestras a 5 ciclos de congelación/descongelación (congelación: 16 horas de inmersión en el agua dentro de un congelador / descongelación: 8 horas en una sala climatizada tras la retirada del hielo formado bajo agua corriente).

Los defectos de superficie (resquebrajamiento / formación de ampollas) se anotan al final del ciclo en una escala que va de 0 a 10, como se indica en la siguiente tabla 8:

Tabla 8: Escala de evaluación de acuerdo con la prueba de flexibilidad

| Resquebrajamiento | | Formación de ampollas | | |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|---------------|---------------------------|
| Nota | Densidad | Nota | Densidad | Tamaño medio |
| 10 | Sin ningún resquebrajamiento | 5 | Ninguna | Sin formación de ampollas |
| 8 | Ligera | 4 | < 2 ampollas | < 2 mm |
| 6 | Media | 3 | < 5 ampollas | < 5 mm |
| 4 | Pronunciada | 2 | < 7 ampollas | < 7 mm |
| 2 | Severa | 1 | < 10 ampollas | < 10 mm |
| 0 | Total | 0 | > 10 ampollas | 10 mm |

15 La nota correspondiente a la formación de ampollas corresponde a la nota de la densidad + la nota del tamaño medio de formación de ampollas.

B) Resultados de caracterización y comparaciones

1) TMFP y formación de películas

20 Para juzgar el control de la estructura buscada de las partículas durante la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención, se han utilizado los siguientes criterios significativos:

25 TMFP: esta se obtiene sin agente de coalescencia y se corresponde perfectamente con la que se esperaba como consecuencia de la estructura efectivamente controlada núcleo F1/corteza F2, duro/blando. La tabla 9 da una estimación del valor de la TMFP esperada en función del espesor de la corteza (% F2) y de su Tg (Tg2). El valor estimado de TMFP es el resultado de una estimación a partir de la correlación de las TMFP medidas en función de Tg2, para diferentes % de F2 para unas partículas estructuradas como se ha mencionado.

La predicción de acuerdo con los datos de la tabla 9 se verifica de forma preferente cuando, para un % de F1 > 35 %, la Tg1 sigue siendo inferior a 75 °C.

Tabla 9: TMF esperada, estimada en función de las características de la corteza

| Tg2 | % F2 | | |
|--------|---------------|---------------|--------------|
| | 55 % | 60 % | 72 % |
| -15 °C | de 0 a 5 °C | de 0 a 5 °C | < 0 °C |
| -10 °C | de 5 a 10 °C | de 0 a 5 °C | < 0 °C |
| 5 °C | de 10 a 15 °C | de 5 a 10 °C | < 2 °C |
| 0 °C | de 15 a 20 °C | de 10 a 15 °C | de 0 a 5 °C |
| 5 °C | de 20 a 25 °C | de 15 a 20 °C | de 5 a 10 °C |

- 5 Los valores de Tg2 se calculan de acuerdo con la ecuación de Fox, como ya se ha explicado más arriba para las Tg.
 La formación de película: es excelente, sin agente de coalescencia, la película es perfectamente transparente (homogénea y sin defectos).

- 10 Por transparente se entiende que una película de 200 µm húmeda aplicada sobre una placa de vidrio es homogénea y sin defectos en unas condiciones de secado con una temperatura que varía entre 5 y 25 °C. Las condiciones de higrometría están comprendidas entre un 25 y un 75 % y adaptadas a la temperatura de formación de película: cuando más baja es, más alta es la higrometría. En estas condiciones, el fenómeno llamado de *mudd cracking*, cinética de secado en superficie mal controlada, no afecta a este tipo de película.

Estas características se dan para cada dispersión en la siguiente tabla 10:

Tabla 10: Caracterización de la formación de película de las dispersiones de los ensayos 1 a 7

| | Observaciones | TMFP medida (°C) | TMFP (°C) esperada vs partícula estructurada núcleo F1/corteza F2 | % F2 | Tg2 (°C) | Tg (°C) media | Calidad de la película |
|---|--|------------------|---|------|----------|---------------|------------------------|
| 1 | de acuerdo con la invención | 5 | 0-5 | 72 | 0 | 18 | Transparente |
| 2 | de acuerdo con la invención | 2 | 0-5 | 60 | -15 | 12 | Transparente |
| 3 | ensayo comparativo F1 sin M1 | 11 | 0-5 | 72 | 0 | 18 | Turbia |
| 4 | ensayo comparativo F1 sin M2 | 16 | 0-5 | 72 | 0 | 18 | Transparente |
| 5 | ensayo comparativo F1 sin M1 et M2 | 16 | 0-5 | 72 | 0 | 18 | Turbia |
| 6 | de acuerdo con la invención | 5 | 0-5 | 60 | -10 | 17 | Transparente |
| 7 | de acuerdo con la invención, con efecto M5 (adición de Radia 7061 en F2) | 2 | 0-5 | 60 | -10 | 17 | Transparente |

Únicamente las películas dentro de la invención son transparentes (homogéneas y sin defectos) y con una TMFP

experimental en un intervalo de TMFP esperada de acuerdo con los datos de la tabla 9. Los ensayos fuera de la invención conducen a unas películas turbias y/o que presentan una TMFP más alta de la esperada y más próxima a la Tg media de acuerdo con la ecuación de Fox (de F1 y F2), lo que correspondería, en este caso, a una pérdida al menos parcial de la estructura de las partículas obtenidas. Estos resultados se muestran en la siguiente tabla 11:

5 Tabla 11: Comparación entre la TMFP medida y la TMFP esperada

11-a) Ensayos de acuerdo con la invención:

| Ref. ensayo | | 1 | 2 | 6 | 7 |
|--------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|
| % F2 | | 72 | 60 | 60 | 60 |
| Tg Fox | Tg1 F1 °C | 79 | 64 | 71 | 71 |
| | Tg2 F2 °C | 0 | -15 | -10 | -10 |
| | Tg media | 18 | 12 | 17 | 17 |
| | TMFP °C medida | 5 | 2 | 5 | 2 |

11-b) Ensayos fuera de la invención:

| Ref. ensayo | | 3 | 4 | 5 |
|--------------------|----------------|----------|----------|----------|
| % F2 | | 72 | 72 | 72 |
| Tg Fox | Tg1 F1 °C | 79 | 79 | 79 |
| | Tg2 F2 °C | 0 | 0 | 0 |
| | Tg media | 18 | 18 | 18 |
| | TMFP °C medida | 11 | 16 | 16 |

2) Rendimiento en estabilidad de la dispersión de acuerdo con la invención

10 El seguimiento a lo largo del tiempo de las características como viscosidad, pH, extracto seco, tamaño de las partículas, de la dispersión del ejemplo 1, puesta en la estufa a 50 °C, ha permitido poner de manifiesto que todas las características de la dispersión que se obtiene de acuerdo con la invención son perfectamente estables. De forma significativa, la TMFP es estable después de 15 semanas de prueba a 50 °C (véase la figura 1). Esta característica se ha reproducido de forma idéntica en todos los ensayos dentro de la invención.

3) Resultados en formulaciones de pinturas acrílicas (tabla 12)

15 El espesor de la película y su modo de aplicación varían de acuerdo con la prueba deseada.

Para cada medición, remitirse al método de prueba correspondiente a los párrafos A, 4 a 6.

Tabla 12: resultados en pinturas acrílicas

| Dispersión utilizada de acuerdo con el ejemplo (tabla 2) | | 1 | 6 | 7 |
|---|-----------------|----------|----------|----------|
| COV (g/L) | | < 30 | < 30 | < 30 |
| Viscosidad Brookfield a 10 rpm (mPa.s) | 1 día | 6.060 | 3.310 | 3.640 |
| | 15 días a 23 °C | 9.000 | 3.600 | 4.250 |
| Viscosidad CAP 1000 a 25 °C a 10000 s ⁻¹ (mPa.s) | 1 día | 178 | 225 | 166 |
| | 15 días a 23 °C | 208 | 229 | 222 |
| pH al final de la fabricación | | 8,8 | 8,7 | 8,7 |

Los valores de COV (en g/l) se calculan por medio del programa informático de formulación « PV6FORMULA

Version 2-3 » como se ha descrito con anterioridad.

Las mediciones de viscosidad muestran que las formulaciones de pinturas presentan una buena estabilidad en el almacenamiento.

- 4) Resultados en pinturas alquídico-acríticas, a base de mezclas de las dispersiones alquídicas con las dispersiones de polímero de acuerdo con los ejemplos 1 a 7

La preparación de las pinturas alquídico-acríticas se describe en el párrafo A 5. y, de manera más particular 5.3, tabla 5.

Tabla 13: resultados en pinturas alquídicas-acríticas

| | | | |
|--|-----------------|-------|--------|
| Dispersión de polímero de acuerdo con el ejemplo indicado + Synaqua 4804 | | 1 | 7 |
| COV (g/l) | | < 30 | < 30 |
| Viscosidad Brookfield a 10 rpm (mPa.s) | 1 día | 7.040 | 13.200 |
| | 15 días a 23 °C | 8.930 | 16.600 |
| Viscosidad CAP 1000 a 25 °C a 10.000 s ⁻¹ (mPa.s) | 1 día | 335 | 357 |
| | 15 días a 23 °C | 313 | 336 |

- 10 Los valores de COV (en g/l) se calculan por medio del programa informático de formulación « PV6FORMULA Version 2-3 » como se ha descrito con anterioridad.

- 5) Rendimiento de las películas de las dispersiones de polímero (emulsiones) y de las pinturas acrílicas correspondientes

Tabla 14: rendimientos de las películas de emulsión y de pintura acrílica

| | | | |
|--|--|-------------------------------|---------------|
| Dispersión de polímero de acuerdo con el ejemplo | | | 1 |
| Película de emulsión | Resistencia a la tracción | Alargamiento a la rotura (%) | 121 (11 %) |
| | | Resistencia a la rotura (MPa) | 14,3 (7,9 %)* |
| | | Módulo de Young (MPa) | 145 (6,7%) |
| Dispersión de polímero de acuerdo con el ejemplo | | | 1 |
| Película de pintura | Brillo | 20° | 49 |
| | | 60° | 80 |
| | Prueba de flexibilidad Resquebrajamiento / Formación de ampollas | Antes de la prueba | 10/10 |
| | | Después del 1er ciclo | 10/10 |
| | | 2º ciclo | 10/10 |
| | | 3º ciclo | 10/10 |
| | | 4º ciclo | 9/10 |
| 5º ciclo | 9/10 | | |

*Los valores que se dan entre paréntesis corresponden al porcentaje de desviación estándar.

- 15 Las propiedades mecánicas de las películas de emulsión y la prueba de flexibilidad de la película de pintura permiten evaluar la flexibilidad y la cohesión del revestimiento obtenido.

- 20 El ejemplo 1, de acuerdo con la invención, presenta un alargamiento y una resistencia a la rotura elevados: estos resultados muestran que la película obtenida a partir del ejemplo 1 es flexible y cohesiva. Estas observaciones se confirman con los muy buenos resultados obtenidos mediante la prueba de flexibilidad: el ejemplo de acuerdo con la invención permite obtener un revestimiento muy estable a lo largo de los ciclos de congelación-descongelación.

- 6) Influencia de la presencia del monómero M5 sobre el rendimiento de las películas de las pinturas acrílicas

Tabla 15: rendimiento de las películas de las pinturas acrílicas

| | | | | |
|--|--|-----|-----|-----|
| Con dispersión de acuerdo con el ejemplo | | 1 | 6 | 7 |
| Brillo | 20° | 49 | 53 | 50 |
| | 60° | 80 | 77 | 77 |
| Dureza Persoz (s) | después de 24 horas | 117 | 106 | 81 |
| | después de 7 días | 124 | 144 | 95 |
| Resistencia al <i>blocking</i> | después de 24 h de secado + 24 h de contacto a 23 °C | 1 | 1 | 1 |
| | después de 48 h de secado + 1 h de contacto a 50 °C | 2 | 4 | 1 |
| Resistencia al agua antes de secado/ después de 24 h de secado | después de 15 min | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| | después de 30 min | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| Resistencia a las manchas después de 15 min | Vino tinto | 2 | 3 | 3 |
| | Café | 3 | 2 | 2 |
| | Tinta azul | 2 | 2 | 2 |

Los resultados presentes en la tabla 15 muestran un buen equilibrio de las propiedades en términos de brillo, dureza, resistencia al *blocking*, al agua y a las manchas.

5 La resistencia al *blocking* de los dos ensayos es excelente después de 24 horas de secado y 24 horas de contacto a 23 °C. Se nota una diferencia cuando la prueba se realiza en unas condiciones más críticas, después de 48 horas de secado y 1 hora de contacto a 50 °C. En este último caso, se observa que la adición del éster metílico del aceite de lino en el ejemplo 7 permite mejorar claramente la resistencia al *blocking*.

7) Influencia de la presencia del monómero M5 sobre el rendimiento de las películas de las pinturas alquídico-acrílicas

10

Tabla 16: rendimientos de las películas de las pinturas alquídicas-acrílicas

| | | | |
|---|--|-----|-----|
| Fórmula con dispersión de acuerdo con el ejemplo mencionado dispersión alquídica Synaqua 4804 | | 6 | 7 |
| Brillo | 20° | 59 | 65 |
| | 60° | 100 | 90 |
| Dureza Persoz (s) | después de 24 horas | 97 | 91 |
| | después de 7 días | 164 | 142 |
| Resistencia al <i>blocking</i> | después de 24 h de secado + 24 h de contacto a 23 °C | 1 | 1 |
| Resistencia al agua antes de secado/ después de 24 h de secado | después de 15 min | 3/4 | 3/4 |
| | después de 30 min | 3/4 | 3/4 |

Las dispersiones acrílicas obtenidas de acuerdo con la invención presentan una muy buena compatibilidad con los alquidos. Los resultados contenidos en la tabla 16 muestran que la mezcla permite mejorar de forma notable el brillo de la película, así como la resistencia al agua, y conduce a un muy buen nivel de dureza después de 7 días. Por otra parte, la resistencia al *blocking* de las dos fórmulas sigue siendo idéntica y excelente.

15

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímero que comprende unas partículas estructuradas en núcleo/corteza duro/blando, **caracterizada porque:**
- 5 – la fase de polímero del núcleo F1 tiene una temperatura de transición vítrea Tg1 entre 60 y 120 °C, de preferencia entre 60 y 100 °C; y
- la fase de polímero de la corteza F2 tiene una temperatura de transición vítrea Tg2 entre -20 y 40 °C, de preferencia entre -15 y 30 °C, calculándose Tg1 y Tg2 de acuerdo con la ecuación de Fox; y por que
- dicha dispersión presenta una temperatura mínima de formación de películas TMFP entre 0 y 50 °C, de preferencia entre 0 y 40 °C, medida de acuerdo con la norma ISO 2115;
- 10 – la fase F1 representa entre el 15 y el 60 %, de preferencia entre el 20 y el 60 %, y de manera más preferente entre el 20 y el 55 % en peso con respecto al peso total de monómeros de dicha dispersión; y
- la fase F1 comprende al menos un monómero M1 que presenta al menos dos insaturaciones etilénicas copolimerizables (que tiene una función de agente reticulante) y al menos un monómero M2 etilénicamente insaturado portador de al menos una función de ácido y/o anhídrido carboxílico;
- 15 – la fase F2 representa entre el 40 y el 85 %, de preferencia entre el 40 y el 80 % y de manera más preferente entre el 45 y el 80 % en peso del total de los monómeros de dicha suspensión; y
- porque** dicha fase F2 comprende:
- al menos un monómero M3 seleccionado entre los monómeros que llevan, además de la insaturación etilénica polimerizable, al menos un grupo seleccionado entre acetoacetoxi, diacetona, metilol o alcoxisilano de preferencia seleccionado entre la diacetona acrilamida (DAAM), la N-metilol acrilamida (NMA), el metacrilato de acetoacetoxietil (AAEM) y los (met)acrilatos de alcoxisilano.
- 20 2. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicha fase F2 comprende, además, al menos un agente de transferencia seleccionado entre los mercaptanos hidrófilos (o que llevan un grupo iónico).
- 25 3. Dispersión de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** dicha dispersión comprende en el estado dispersado al menos una poliamida que tiene al menos dos funciones aminas en el caso de que dicho monómero M3 lleve un grupo acetoacetoxi y al menos un compuesto en C4 a C8 que lleva al menos dos funciones hidrazida en el caso de que dicho monómero M3 lleve un grupo diacetona.
- 30 4. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicha fase F1 está constituida por una fase de polímero de simiente F0 y por una fase de polímero F'1 complementaria, y la composición de dicha fase F0 está exenta de dichos monómeros M1 y M2, y en el resto las composiciones de F0 y F'1 son idénticas o diferentes.
5. Dispersión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dicha fase F2 comprende al menos un segundo agente de transferencia seleccionado entre los mercaptanos hidrófobos con una relación en peso entre agente hidrófilo y agente hidrófobo superior a 1 y, de preferencia, superior a 1,5.
- 35 6. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada porque** el porcentaje global de dicho primer y dicho segundo agente de transferencia representa en peso entre el 0,02 y el 2 % y, de preferencia, entre el 0,05 y el 1,5 % con respecto al peso total de monómeros de dicha dispersión (fases F1+F2).
7. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** para un porcentaje en peso de F1 que supera el 35 %, que supera de preferencia el 30 %, dicha Tg1 sigue siendo inferior a 75 °C.
- 40 8. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la diferencia entre dichas Tg1 y Tg2 varía de 20 a 140 °C y, de preferencia, de 30 a 115 °C.
- 45 9. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el monómero M1 de la fase F1 se selecciona entre los monómeros ésteres alílicos monofuncionales o multifuncionales derivados de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados o ésteres alílicos multifuncionales de ácidos di- o policarboxílicos saturados u otros monómeros polialílicos, los ésteres (met)acrílicos multifuncionales con una funcionalidad de al menos 2 y los polivinilbencenos.

10. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** dicho monómero M2 de la fase F1 se selecciona entre los ácidos: (met)acrílico fumárico, maleico, itacónico, vinilbenzoico, crotónico o isocrotónico y/o sus anhídridos y, de preferencia, el ácido metacrílico y/o acrílico.
- 5 11. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** dichos monómeros M1 y M2 de la fase F1 representan un porcentaje global en peso que va del 0,5 al 10 % y, de preferencia, del 1 al 8 % del peso total de la fase F1, representando dicho monómero M2 entre el 0,1 y el 5 % y, de preferencia, entre el 0,2 y el 4 % en peso de dicha fase F1.
- 10 12. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** la fase F2 comprende al menos un monómero M2 como se ha definido de acuerdo con la reivindicación 1 o 7, con unos porcentajes respectivos en peso de M2 en las fases F1 y F2 seleccionados de tal modo que la relación entre el porcentaje en peso de M2 en F1 y en F2 varía de 1/1 a 1/10 y, de preferencia, de 1/2 a 1/8.
- 15 13. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** dicho monómero M3 está presente en dicha fase F2 con un porcentaje en peso de entre el 1 y el 25 %, de preferencia entre el 1 y el 15 %, expresado con respecto al peso total de F1+F2 y con un % expresado con respecto a F2 que va del 1 al 60 %, y de preferencia del 1,5 al 40 %.
- 20 14. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** dicho monómero M3 lleva un grupo acetoacetoxi, cuantitativamente convertido en la forma bloqueada de grupo eno-amina *in situ* durante la polimerización correspondiente a la fase F2, y **porque** en este caso, dicha fase F2 está exenta de cualquier monómero M2 como se ha definido de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 10.
- 25 15. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** dicha fase F1 también comprende al menos un monómero M3 que lleva un grupo acetoacetoxi.
- 30 16. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizada porque** dicho grupo acetoacetoxi de la fase F1 se convierte cuantitativamente en la forma bloqueada eno-amina durante la polimerización correspondiente a la fase F2.
- 35 17. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada porque** dicha fase F2 comprende, además, al menos un monómero M4 portador, además de la insaturación etilénica polimerizable, de al menos un grupo funcional seleccionado entre: hidroxilo, amina, oxirano, fosfatos, fosfonatos o fosfinatos, amida, sulfato o sulfonato, imida, aziridina, oxazolona o imidazol, con la condición de que la elección de los monómeros M4 se realice de tal modo que se evite una reacción entre los diferentes grupos de monómeros M4 o entre los grupos de los monómeros M4 y los grupos de los demás monómeros.
- 40 18. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada porque** dicha fase F2 comprende, además, al menos un monómero M5, seleccionado entre al menos un aceite (ésteres de glicerol) de ácidos grasos insaturados en C10 a C36 y/o ésteres metílicos correspondientes a estos ácidos, de preferencia al menos un aceite de lino o un éster metílico de ácido linoleico y/o linolénico.
- 45 19. Dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizada porque** dicha fase F2 comprende a la vez el monómero M3 en las condiciones que se han definido de acuerdo con la reivindicación 13, y el monómero M5 como se ha definido de acuerdo con la reivindicación 18.
- 50 20. Procedimiento de preparación de una dispersión como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** comprende al menos las 3 etapas siguientes:
- 40 a) una etapa de siembra que comprende una prepolimerización de una composición de simiente F0 exenta de monómeros M1 y M2, con unas partículas de simiente que tienen un tamaño inferior o igual a 30 nm, y que representan un porcentaje en peso que va del 2 al 25 % y, de preferencia, del 5 al 20 % del peso de dicha fase F1;
- 45 ii) una etapa de polimerización de una composición de monómeros F'1 que comprende dichos monómeros M1 y M2, y que dan la fase F'1, constituyendo de este modo con el polímero de simiente F0 obtenido en la etapa i), dicha fase de polímero F1 de dicho núcleo de partícula, pudiendo dicha composición de monómeros F'1, con la excepción de la presencia de los monómeros M1 y M2, ser idéntica o diferente de la de dicha composición de simiente F0;
- 50 iii) una etapa de polimerización de una composición de monómeros F2, que da lugar a dicha fase F2.
- 50 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado porque:**
- la etapa de siembra i) se realiza en presencia de entre el 0,1 y el 1,5 %, de preferencia, entre el 0,3 y el 1,2 % del

peso total F1+F2 de al menos un tensioactivo aniónico;

– la etapa de polimerización ii) de la composición de monómeros F'1 se realiza en presencia de entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,1 y el 1,5 % en peso del peso total F1+F2, de al menos un tensioactivo aniónico que puede ser el mismo o diferente del de la simiente F0 y de un segundo tensioactivo aniónico diferente del primero, quedando el porcentaje en peso de esos dos tensioactivos aniónicos de F1 comprendido entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,1 y el 1,5 % del peso total de F1+F2;

– la etapa de polimerización iii) de la composición de monómeros F2 se realiza en presencia de entre el 0,1 y el 3 %, de preferencia entre el 0,2 y el 2,5 % en peso del peso total F1+F2, de al menos dos tensioactivos:

- a) siendo el primero no iónico y de preferencia seleccionado entre los alcoholes grasos alcoxilados, de preferencia alcoholes grasos en C12 a C16 alcoxilados, siendo las unidades alcoxi preferentes unas unidades etoxi y/o propoxi y, de manera más preferente, unas unidades etoxi, siendo de preferencia el número de dichas unidades alcoxi entre 3 y 50, y de manera más preferente entre 5 y 40 unidades etoxi;
- b) siendo el segundo aniónico y pudiendo ser idéntico o diferente del definido para F0.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizado porque**:

– tanto la etapa i) como la etapa ii) se realizan a una temperatura de entre 75 y 90 °C;

– la etapa de polimerización iii) de dicha composición de monómeros F2 se realiza a una temperatura inferior a Tg1, cuando dicho procedimiento se lleva a cabo a la presión atmosférica.

23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado porque** la etapa ii) de polimerización en emulsión de la composición de monómeros F'1 (de preferencia F1) se continúa hasta un porcentaje de conversión de al menos un 95 %, antes de la adición de la composición de monómeros F2.

24. Dispersión acuosa de polímero, **caracterizada porque** comprende al menos una dispersión acuosa de polímero como se ha definido de acuerdo con una de la reivindicaciones 1 a 19 o como se obtiene mediante un procedimiento como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 23, y **porque** comprende, además, al menos otra segunda dispersión acuosa de polímero y, de preferencia, con un polímero a base de resinas poliésteres saturadas y/o insaturadas, de preferencia a base de poliésteres insaturados y, de manera más preferente, de resinas alquídicas, a base de copolímeros acrílicos, a base de oligómeros acrílicos acrilados, a base de poliuretanos o a base de resinas de hidrocarburos.

25. Dispersión de acuerdo con la reivindicación 24, **caracterizada porque** dicha segunda dispersión acuosa de polímero es a base de al menos una resina alquídica modificada o no modificada.

26. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizada porque** el porcentaje en peso de dicha resina alquídica representa entre el 15 y el 45 % del peso total alquido + polímero (alquido+F1+F2) de la dispersión como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19.

27. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, **caracterizada porque** dicha suspensión acuosa comprende como dispersión de polímero al menos una dispersión acuosa como se ha definido de acuerdo con la reivindicación 18.

28. Composición de revestimiento o de tratamiento, **caracterizada porque** comprende al menos una dispersión acuosa como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 o de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 27.

29. Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 28, **caracterizada porque** se trata de una composición de revestimiento de protección y/o de decoración seleccionada entre las pinturas, barnices, lasures, tintas o adhesivos.

30. Composición de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizada porque** se trata de una composición de tratamiento de fibras.

31. Uso de una dispersión acuosa como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 o de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 27, **caracterizada porque** se trata de un uso en los revestimientos de protección y/o de decoración o de un uso en el tratamiento de fibras.

32. Revestimiento **caracterizado porque** se obtiene mediante el uso de al menos una dispersión como se ha

definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 o de acuerdo con una de las reivindicaciones 25 a 27 o mediante el uso de una composición de revestimiento como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 28 a 30.

5 33. Sustrato revestido **caracterizado porque** está revestido por al menos una capa de al menos una composición de revestimiento como se ha definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 28 a 30.

34. Fibra tratada, **caracterizada porque** está tratada con al menos una composición de tratamiento como se ha definido de acuerdo con la reivindicación 30.

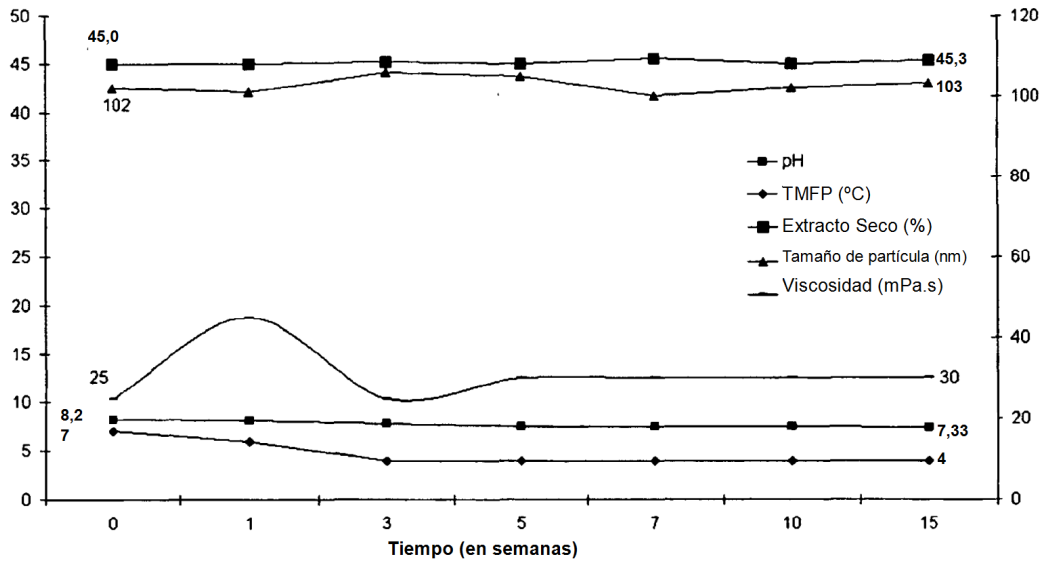


Figura 1: Estabilidad de la dispersión obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 (estufa / 50 °C)