



336010

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Enero de 1.967, con el núm. 336.010

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER UNA COMPOSICION POLIMERA DE CUATRO ETAPAS, HETEROGENEA, POLIMERIZADA EN EMULSION EN SECUENCIA".

---

La presente invención se refiere a copolímeros - heterogéneos de etapas múltiples, preparados por polimerización en emulsión, en secuencia, de ésteres alcohólicos de ácido acrílico y metacrílico. Más en particular, la invención se refiere a copolímeros de emulsión, preparados en secuencia, que contienen al menos cuatro etapas o fases. Estos copolímeros son materiales termoplásticos sólidos, y se pueden usar como modificadores del impacto y coadyuvantes de tratamiento, en resinas de cloruro de vinilo, resinas acrílicas, resinas de

10



estireno y otros materiales resinosos; además, los productos copolímeros de la presente invención son eminentemente adecuados para la producción de películas y hojas, particularmente de película continua que se puede aplicar a diversos substratos, por ejemplo por laminación o estratificación de tal película con rodillos (o utilizando otras técnicas usuales) sobre substratos de revestimiento exterior y otros productos para la construcción, produciendo así una capa decorativa y protectora sobre ellos.

Los copolímeros de la invención, que generalmente se denominan en lo sucesivo, para mayor sencillez, con el término genérico "polímeros", se producen por polimerización cuidadosamente controlada, efectuada en emulsión. En la primera etapa, o primera operación, se forma un copolímero elastómero, uniformemente reticulado, copolimerizando en emulsión un éster alcohílico de ácido acrílico con una pequeña cantidad de un monómero reticulador, Ello tiene lugar con ayuda de aproximadamente 1 a 3% en peso de un emulsificante adecuado, basado en el peso de los monómeros de la primera etapa, y de un sistema iniciador, preferiblemente de naturaleza redox. La copolimerización se efectúa bajo unas condiciones de reacción tales que se forme un látex de primera etapa con tamaño de partícula entre medio y grande, usualmente comprendido entre aproximadamente 400 y 2000 unidades ångstrom de radio. Luego, como segunda etapa o segunda operación, y en presencia del látex preferido, se polimeriza una mezcla de un éster alcohílico inferior de ácido metacrílico, tal como metacrilato de metilo, y un éster alcohílico de ácido acrílico, bajo condiciones tales



que las cadenas queden unidas a y/o íntimamente asociadas -  
con las cadenas reticuladas de poli (acrilato de alcohol) -  
(formadas en la primera etapa). Durante la segunda etapa se  
puede añadir iniciador adicional, pero generalmente no se -  
5 usa emulsificante adicional, de forma que esencialmente no -  
se producen partículas nuevas, adicionales ni distintas. -  
Preferiblemente, los monómeros usados en la segunda etapa se  
añaden gradualmente. Una vez terminada la segunda etapa de po-  
limerización, se añade una mezcla de un metacrilato de alcoholi-  
10 lo inferior y un acrilato de alcohol, y esta mezcla se poli-  
meriza en presencia del látex de dos etapas, provocando así -  
la unión y/o asociación íntima de la tercera etapa o fase -  
sobre el látex de dos etapas previamente formado. Preferible-  
mente, los monómeros de la tercera etapa se añaden gradual -  
15 mente. De nuevo, generalmente no se usa emulsificante adicio-  
nal, de forma que esencialmente no se forman partículas nue-  
vas, adicionales y distintas. Sin embargo, se puede usar más  
iniciador, si se desea. En la cuarta etapa, y cuando la cuarta  
etapa es la última etapa, se añade una mezcla de un promotor -  
20 de adherencia, tal como ácido metacrílico, y un metacrilato -  
de alcohol inferior, que contiene opcionalmente una pequeña -  
cantidad de un acrilato de alcohol; esta mezcla se polimeriza  
en presencia del látex de tres etapas. Preferiblemente, los -  
monómeros añadidos en la última etapa se añaden gradualmente -  
25 te, y se polimerizan rápidamente, provocando así una unión y  
formación de capas de la última etapa o fase sobre el látex -  
previamente formado. El producto polímero termoplástico sólido  
resultante se puede aislar de la emulsión por evaporación;  
30 por coagulación y lavado adecuados, tal como por coagulación -



con sal; por congelación, etc; o se puede aislar tal como por secado por pulverización.

Con referencia a los reaccionantes de la primera etapa, el grupo alcohol del éster alcohólico de ácido -  
5 acrílico contiene generalmente de 2 a 8 átomos de carbono. El grupo alcohol puede ser una cadena rectilínea o -  
ramificada. Los polímeros formados en la primera etapa han de tener una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) igual -  
a  $-20^{\circ}\text{C}$ , o menor (por ejemplo,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ , etc). Una -  
10 parte del acrilato de alcohol, hasta un máximo de aproximadamente 20% en peso, se puede reemplazar por un monómero monovinilidénico no reticulador (respecto al acrilato de alcohol), interpolimerizable con él. Son ejemplos de monómeros vinilidénicos interpolimerizables o copolimerizables  
15 con el acrilato de alcohol monómero el cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, ésteres vinílicos, ésteres metacrílicos de alcohol, estireno, estirenos con alcohol en el anillo, tales como o-, m- y p-metilestireno,  
20 alfa-alcoholiestirenos tales como alfa-metilestireno, y similares. En la primera etapa, para reticular el acrilato de alcohol monómero, se ha de usar un monómero reticulador bi- o polifuncional. La presencia y nivel de monómero reticulador es crítica para que tengan éxito los resultados de  
25 la presente invención; es satisfactorio el intervalo de 0,1 a 5% en peso, basado en el acrilato de alcohol, prefiriéndose de 0,5 a 1,5% en peso. Además, es deseable que el monómero reticulador tenga la capacidad de reticular -  
30 uniformemente al acrilato de alcohol. Los monómeros reticuladores que tienen esta capacidad son aquellos que se in-

336010



corporan uniformemente en la reacción de polimerización, e -  
independientemente del grado de terminación de la reacción.-  
En otras palabras, su velocidad de consumo es esencialmente-  
la misma que la del monómero principal, tal como acrilato de  
5 alcohol, que está presente. Por tanto, se prefiere usar como  
monómero reticulador un diacrilato de alcohilénglicol, tal co-  
mo diacrilato de etilénglicol, diacrilato de 1,3-butiléngli -  
col, diacrilato de 1,4-butilénglicol y diacrilato de propi -  
lénglicol. También se pueden usar otros monómeros reticula -  
10 dores tales como divinilbenceno, adipato de divinilo o ftala-  
to de dialilo.

La primera etapa elastómera reticulada comprende  
aproximadamente de 10 a 75% en peso, calculado sobre el peso  
total del polímero heterogéneo de etapas múltiples, estando -  
15 distribuido el resto del peso, es decir, de 90 a 25%, entre -  
las etapas subsiguientes. En todas las etapas subsiguientes -  
hay una cantidad de acrilato de alcohol que disminuye gra -  
dualmente. (Un corolario de esto es que en cada etapa sucesi-  
va hay presente una cantidad que aumenta gradualmente de me-  
20 tacrilato de alcohol inferior, es decir, metacrilato de al-  
cohol  $C_1$  a  $C_4$ ). Así, la segunda etapa puede contener apro -  
ximadamente de 10 a 60% en peso del acrilato de alcohol, -  
siendo metacrilato de alcohol inferior el resto, de 90 a -  
25 10%; la tercera etapa puede contener aproximadamente de 5 a -  
40% en peso del acrilato de alcohol, siendo metacrilato de -  
alcohol inferior el resto, de 95 a 60%. En la etapa última,-  
o etapa de dureza, hay presente de 0 a 20% en peso de acri -  
lato de alcohol, y de 80 a 100% en peso de metacrilato de -  
30 alcohol inferior. Típicamente, cada etapa sucesiva contien -

336010



drá una cantidad de acrilato de alcoholo, por ejemplo -  
acrilato de butilo, igual a de 1/10 a 3/4 de la cantidad  
que está presente en la etapa inmediatamente anterior.

Una limitación significativa del carácter de -  
5 la última etapa, o etapa de dureza, es su temperatura de -  
transición vítrea ( $T_v$ ). La  $T_v$  de la última etapa debe ser -  
al menos igual a 60°C, o mayor. El metacrilato de alcoholo  
inferior que se puede usar en la última etapa (así como en  
10 las etapas anteriores, excepto la primera) comprende meta -  
acrilatos de alcoholo  $C_1$  a  $C_4$ . Son ejemplos adecuados, ade -  
más del metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, -  
metacrilato de isopropilo, metacrilato de terc-butilo y si -  
milares. Preferiblemente, la última etapa contiene una pe -  
queña cantidad, es decir, aproximadamente de 1 a 20 partes -  
15 por cada 100 partes de ésteres monómeros de la última etapa,  
de un promotor de adherencia que tiene incorporadas unida -  
des de ácido. Son ejemplos los ácidos alfa, beta-insaturados  
tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, etc., y -  
ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácidos maleico  
20 y fumárico.

En cada etapa después de la primera, una par -  
te del acrilato de alcoholo inferior, hasta un máximo de -  
aproximadamente 20% en peso, se puede reemplazar por un -  
monómero monovinilidénico interpolimerizable con él. Entre -  
25 tales monómeros se incluyen, por ejemplo, el cloruro de vi -  
nilideno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, ésteres viníli -  
cos, estireno, estirenos con alcoholo en el anillo, tales -  
como o-, m- y p-metilestireno, alfa-alcoholoestirenos tales -  
como alfa-metilestireno, y similares.

30 Como se ha indicado antes, la primera etapa re-



5 ticulada elastómera puede comprender aproximadamente de -  
10 a 75% en peso, globalmente, calculado sobre el políme-  
ro heterogéneo de etapas múltiples. El resto, es decir, -  
de 90 a 25% en peso, se puede distribuir uniformemente, o  
no uniformemente, entre las etapas restantes, con la sal-  
vedad de que ninguna de las etapas esté presente en canti-  
dad menor que  $1/5$ , ni mayor que  $3/4$ , de la cantidad total,  
en peso, de las etapas restantes (es decir, todas menos -  
la primera).

10 Se puede usar cualquiera de una variedad de -  
emulsificantes comunes bien conocidos en la técnica de la  
polimerización de acrilatos y metacrilatos en emulsión. -  
Es deseable un nivel bajo de emulsificante, preferiblemente  
menor que 1% en peso basado en el peso total de monómeros po-  
15 limerizables cargados en todas las etapas. Entre los agen -  
tes emulsificantes útiles se incluyen los jabones comunes,-  
alcoholbencenosulfonatos tales como dodecilbencenosulfonato  
sódico, alcoholfenoxipolietilénsulfonatos, laurilsulfato -  
sódico, sales de aminas de cadena larga, sales de ácidos -  
20 carboxílicos y sulfónicos de cadena larga, etc. En general,  
el emulsificante debe ser un compuesto que contenga grupos  
hidrocarbonados de 8 a 22 átomos de carbono, junto con gru-  
pos solubilizadores muy polares, tales como grupos de me -  
tal alcalino y carboxilato amónico, grupos semiéster sulfa-  
25 to, grupos sulfonato, grupos éster fosfato parcial, y simi-  
lares.

El medio de polimerización, en cada etapa u ope-  
ración, contendrá preferiblemente una cantidad eficaz de -  
un iniciador de polimerización adecuado, generador de radi-  
cales libres, insoluble en agua y soluble en aceite, que es  
30



5 activado térmicamente o por una reacción de oxidación reducción ( o redox). Los iniciadores preferidos son aquellos que son resultado de reacciones redox, ya que permiten una polimerización eficaz a temperaturas de reacción moderadas. Son ejemplos de iniciadores adecuados las combinaciones tales como hidroperoxido de cumeno-metabisulfito sódico, peracetato de butilo terciario-hidrosulfito sódico, hidroperoxido de diisopropilbenceno-formaldehido sulfoxilato sódico, hidroperoxido de cumeno-formaldehidosulfoxilato sódico, etc. También se pueden usar iniciadores solubles en agua, aunque son menos deseables; son ejemplos de tales iniciadores, o combinaciones iniciadoras, el persulfato sódico, persulfato potásico-formaldehidosulfoxilato sódico, etc.

15 En términos generales, la constitución física del producto polímero producido por la técnica de polimerización en emulsión, en etapas múltiples, de la presente invención, por ejemplo por el procedimiento en cuatro etapas antes descrito, se puede representar como consistente en una primera etapa o fase elastómera, uniformemente reticulada, y una serie de fases o etapas subsiguientes, unidas a ella, o íntimamente asociadas con ella. Por examen microscópico y por datos de mínima temperatura de formación de película, es evidente que hay una gradación gradual, desde la primera etapa hasta la cuarta o última etapa, en la localización de las fases o etapas, desde el interior hasta el exterior o superficie de las partículas polímeras. Cada etapa o fase sucesiva se asocia con el látex existente, mediante una combinación de al menos algo de penetración y encapsulamiento o formación de capas. Así, en el caso de un



producto polímero de cuatro etapas (o fases), la segunda -  
etapa se une o asocia íntimamente con la primera etapa con -  
solo poca formación de capas; la tercera etapa se une o aso-  
cia íntimamente con el material de dos etapas, con más for-  
5 mación de capa; y la cuarta etapa, es decir, la última eta -  
pa, o etapa de dureza, se une o asocia íntimamente con el -  
material de tres etapas sustancialmente solo por formación-  
de capas, y con relativamente poca penetración en el mate -  
rial de tres etapas anterior. Se cree que este efecto de gra-  
10 dación es el responsable de la sin par combinación de pro -  
piedades que presenta el producto polímero, particularmente-  
cuando se emplea como material de película, y de la supera -  
ción de las conocidas, y por lo demás objetables, caracte -  
rísticas de incompatibilidad de acrilatos y metacrilatos.  
15 Así, cuando el producto polímero se utiliza en forma de pe -  
lícula, hay unas extraordinarias características de alarga -  
miento junto con excelente resistencia al bloqueo. Típicamente,  
la película extruída y soplada hecha con los polímeros de la -  
presente invención tiene un alargamiento de al menos 35%, -  
20 (y de tanto como 90%), lo que permite que los estratificados  
de película se doblen y trabajen en rincones y curvas pro -  
nunciados, sin agrietamiento, arrancamiento ni desestratifi-  
cación. Estas películas presentan también excelente resis -  
tencia al bloqueo, es decir, resistencia a pegarse entre sí;  
25 por ejemplo, los ensayos entre película y película, o entre  
película y metal, muestran resistencia al pegado o bloqueo -  
a temperaturas de hasta 66°C y mayores.

Los polímeros heterogéneos de emulsión, de eta -  
30 pas múltiples, de la presente invención, incluyendo cuatro -

336010



5 etapas, cinco etapas y hasta seos o más etapas, pueden -  
tener valores del índice de fluidez o de fusión compren-  
didos entre 0,01 y 20, prefiriéndose el intervalo de -  
0,75 a 3,5. Deseablemente, tales polímeros tienen también  
temperaturas de formación de película (TFP) mínimas, de -  
aproximadamente 75 a 100°C.

En la Memoria descriptiva y en los ejemplos y -  
tablas siguientes, todas las partes y tantos por ciento -  
son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

10

#### Ejemplo 1

Preparación de un polímero heterogéneo de cuatro etapas, -  
y de película a partir de él.

15

En un reactor provisto de agitador, termómetro, -  
dispositivo para barrer con nitrógeno, entradas para la -  
adición de monómero, y condensador de reflujo, se cargan -  
1000 partes de agua desionizada, 41,6 partes de una solu -  
ción de octilfenoxipolietoxisulfonato sódico el 10%, como  
emulsificante (que contiene dos unidades de óxido de eti -  
leno), 0,14 partes de ácido acético, 139 partes de acrilato  
de butilo, 1,39 partes de diacrilato de 1,3-butilén-glicol y  
0,12 partes de hidroperóxido de diisopropilbenceno. La mez -  
cla se desgasifica enérgicamente con nitrógeno durante 90 -  
min. a 30°C y, mientras se continúa la desgasificación so -  
bre la superficie, se añade gradualmente una solución de -  
0,015 partes de formaldehidosulfoxilato sódico en 20 partes  
de agua, y se efectúa la polimerización de los monómeros de  
primera etapa, sustancialmente hasta su terminación, du -  
rante un período de aproximadamente 30 min. Luego se ca -

30



lienta la mezcla de reacción hasta 85°C, momento en que -  
se añade una solución de 0,14 partes de formaldehidossulfo -  
xilato sódico en una pequeña cantidad de agua, seguido por  
adición gradual, a 85°C, durante 1 hora, de una mezcla de -  
5 0,28 partes de hidropéroxido de diisopropilbenceno, 55,4 -  
partes de acrilato de butilo y 83,2 partes de metacrilato -  
de metilo. Una vez completada la adición de monómero, la -  
mezcla se agita a 85°C durante 30 min, y la polimerización  
de los monómeros de segunda etapa se efectúa sustancialmente  
10 hasta su terminación.

Luego se añade una tercera etapa, bajo condicio-  
nes similares a la segunda etapa. Después de añadir una so-  
lución de 0,14 partes de formaldehido sulfoxilato sódico en  
20 partes de agua, se añade durante un período de 1 hora -  
15 una mezcla de 14,1 partes de acrilato de butilo, 125 partes  
de metacrilato de metilo, 0,277 partes de hidropéroxido de -  
diisopropilbenceno y 0,35 partes de n-dodecilmercaptano. -  
Una vez completada la adición de monómero, la temperatura se  
mantiene a de 85 a 90°C durante un período de 30 min, y se -  
20 completa sustancialmente la polimerización de los monómeros -  
de tercera etapa. Luego se añade una solución de formaldehi -  
dosulfoxilato sódico (0,277 partes en 1 parte de agua) segui-  
do por adición, a de 85 a 90°C, durante un período de 1 hora,  
de una mezcla de 2,77 partes de acrilato de butilo, 136 par -  
25 tes de metacrilato de metilo, 5,5 partes de ácido metacríli -  
co, 1,1 partes de hidropéroxido de diisopropilbenceno y 1,39  
partes de terc-dodecilmercaptano. Una vez completada la adi -  
ción, la temperatura de reacción se mantiene a de 85 a 90°C, -  
durante 1 hora, y se completa sustancialmente la polimeriza -  
30 ción de los monómeros de cuarta etapa. Luego se enfría la emul-



sión, y el producto polímero se aísla de la emulsión, por -  
adición a la misma de un peso igual de agua que contiene -  
5% de cloruro sódico, y luego se filtra y seca a conciencia -  
en una estufa de vacío. El producto polímero tiene un índice  
5 de fluidez de 0,8.

El polímero se somete a extrusión y soplado, for-  
mando película de 0,077 mm. La película libre tiene las si -  
guientes propiedades: resistencia a la tracción, 363 kg/cm<sup>2</sup>.  
en la dirección de la máquina (M); 392 Kg/cm<sup>2</sup> en dirección -  
10 transversal (T); alargamiento, 51% M, 43% T; módulo de elas-  
ticidad, 269.000 M, 299.000 T.

Se forma un estratificado con la película y alu -  
minio, y se miden las propiedades del estratificado. La adhe-  
rencia en seco es muy buena, el comportamiento en la fabrica-  
15 ción es excelente, a juzgar por la capacidad del estratifica-  
do para resistir al agrietamiento cuando se le curva mucho, -  
y la resistencia al impacto inverso es muy buena, a tempera -  
turas tan bajas como -18°C. A 60°C no hay bloqueo (formación  
de bloques) en los estratificados de película cara a cara o -  
20 cara a dorso, y a 82°C solo hay poco bloqueo en los estrati-  
ficados cara a cara, al tiempo que la resistencia a la im -  
presión, a estas temperaturas, también es excelente.

La película se puede estratificar directamente -  
con aluminio, es decir, sin usar adhesivos externos, en cuyo -  
25 caso presenta buena adherencia en seco. Se puede observar ex-  
celente adherencia en húmedo y en seco cuando se aplica al -  
substrato un adhesivo externo, tal como Armstrong J-1199. En  
la película se pueden utilizar pigmentos y cargas. La carga  
o formulación con 15% de TiO<sub>2</sub> u otro pigmento dá una película  
30 de resistencia al impacto algo menor a -18°C, pero las pro -



propiedades de la película estratificada con acero o aluminio -  
son aún excelentes.

### Ejemplo 2

#### Preparación de un copolímero de 5 etapas

5           En un reactor provisto de agitador, termómetro, dis -  
positivo para barrer con nitrógeno, entradas para la adi -  
ción de monómero, y condensador de reflujo, se cargan 1000  
partes de agua desionizada, 33,3 partes de una solución al  
10% de octilfenoxipolietoxisulfonato sódico, como emulsifican -  
10           te (que contiene dos unidades de óxido de etileno), 0,11 par -  
tes de ácido acético, 111,2 partes de acrilato de butilo, -  
1,11 partes de diacrilato de 1,3-butilén glicol, y 0,096 par -  
tes de hidroperóxido de diisopropilbenceno. Se desgasifica -  
la mezcla con nitrógeno, y mientras se continúa la desgasi -  
15           ficación sobre la superficie, se añade gradualmente una -  
solución de 0,012 partes de formaldehidosulfoxilato sódico -  
co en 20 partes de agua, y se efectúa la polimerización de -  
los monómeros de primera etapa, sustancialmente hasta su -  
terminación, durante un período de aproximadamente 30 min. -  
20           Se calienta la mezcla de reacción hasta 85°C, punto en el que  
se añade una solución de 0,11 partes de formaldehidosulfoxi -  
lato sódico en 20 partes de agua, seguido por adición gra -  
dual, a 85°C, durante 1 hora, de una mezcla de 0,275 partes -  
de hidroperóxido de diisopropilbenceno, 66,7 partes de acri -  
25           lato de butilo y 44,5 partes de metacrilato de metilo. Una -  
vez completada la adición de monómero, se agita la mezcla a  
85°C durante 30 min, y se efectúa la polimerización de los  
monómeros de segunda etapa, sustancialmente hasta su termi -  
nación. Se añade durante un período de 1 hora una tercera -  
30           etapa, consistente en una solución de 0,11 partes de formal -



dehidossulfoxilato sódico en 20 partes de agua, una mezcla de 44,5 partes de acrilato de butilo, 66,7 partes de metacrilato de metilo y 0,275 partes de hidroperóxido de diisopropilbenceno. Una vez completada la adición de monómeros, la temperatura se mantiene a de 85 a 90°C, durante un período de 30 min, y se completa sustancialmente la polimerización de los monómeros de tercera etapa. Luego se añade una cuarta etapa, bajo condiciones similares a la tercera etapa. Después de añadir 0,11 partes de formaldehidossulfoxilato sódico en 20 partes de agua, se añade una mezcla de 11,1 partes de acrilato de butilo, 100,1 partes de metacrilato de metilo, 0,275 partes de hidroperóxido de diisopropilbenceno y 0,28 partes de n-dodecilmercaptano, a de 85 a 90°C, durante un período de aproximadamente 1 hora, y se completa sustancialmente la polimerización durante un período adicional de 30 min. Luego se añade formaldehidossulfoxilato sódico adicional (0,222 partes en 20 partes de agua), y se añade gradualmente, a de 85 a 90°C, durante un período de 1 hora, una quinta etapa que comprende 2,25 partes de acrilato de butilo, 109 partes de metacrilato de metilo, 5,5 partes de ácido metacrílico, 1,1 partes de terc-dodecilmercaptano y 0,88 partes de hidroperóxido de diisopropilbenceno. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se mantiene a de 85 a 90°C durante 1 hora adicional, y se completa la polimerización de los monómeros de quinta etapa. Se enfría la emulsión, y el producto polímero se aísla por coagulación con agua salina; luego se filtra y seca el producto. Unapelícula libre, formada con el producto polímero, presenta propiedades similares a las resultantes en el producto polímero de cuatro etapas del Ejemplo 1.

336010



5 Siguiendo el método del Ejemplo 1 se prepara una serie de productos polímeros de cuatro etapas; las proporciones de monómeros que constituyen estos productos se indican en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Identificación del producto.	Monómeros de 1 <sup>a</sup> . etapa, AB/DAB <sup>&amp;</sup>	Monómeros de 2 <sup>a</sup> . etapa AB/MAM <sup>&amp;</sup>	Monómeros 3 <sup>a</sup> . etapa AB/MAM <sup>&amp;</sup>	Monómeros 4 <sup>a</sup> . etapa AE/MAM/AMA <sup>&amp;</sup>
A	30/0,3	9,3/14	2,3/21	0,5/22,8/1
10 B	35/0,35	8,7/13	2,2/19,5	0,4/21,3/1
C	40/0,4	8/12	2/18	0,4/19,6/1

15 & AB = acrilato de butilo  
 DAB = diacrilato de 1,3-butilén-glicol.  
 MAM = metacrilato de metilo  
 AMA = ácido metacrílico.

Las propiedades de los productos polímeros antes identificados como A, B y C, se indican a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Identificación del producto.	TMF <sup>(1)</sup> °C	Indice de fluidez (2)	Propiedades de película extruida y soplada (0,077 mm) (4)		
			Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> , M/T <sup>(3)</sup>	% de alargamiento, M/T	Módulo (10-5)
25 A	80	0,8	300/333	57,2/52	2,08/2,35
B	80	0,7	264/315	69,1/62,3	1,73/2,06
C	84	0,44	212/279	65,1/45,5	1,22/1,58

(1) Temperatura mínima de formación de película de producto polímero.

30 (2) Indice de fluidez del producto polímero; el valor indicado



es el número de gramos de polímero que fluyen a través de un orificio de 2,03 mm a 200°C y 14 kg/cm<sup>2</sup>, durante un período de 10 min.

(3) M = dirección de la máquina de extrusión

5

T = dirección transversal

(4) Todas las películas libres preparadas con los anteriores polímeros A, B y C, muestran excelente resistencia al bloqueo; no hay bloqueo apreciable a temperaturas de hasta 66°C, cuando se somete la película a una presión de 0,42 kg/cm<sup>2</sup> durante 16 horas.

10

Siguiendo el método del Ejemplo 1 se prepara una serie de productos polímeros de cuatro etapas; las proporciones de los monómeros que constituyen estos productos se indica en la siguiente Tabla 3.

15

TABLA 3

Identificación del producto	Monómeros de 1 <sup>a</sup> . etapa AB/Est/DAB <sup>&amp;</sup>	Monómeros de 2 <sup>a</sup> . etapa AB/Est/MAM <sup>&amp;</sup>	Monómeros de 3 <sup>a</sup> . etapa AB/Est/MAM <sup>&amp;</sup>	Monómeros de 4 <sup>a</sup> . etapa AB/MAM/AMA <sup>&amp;</sup>
D	21,25/3,75/0,25	10/1,9/13,1	2,5/0,25/22,25	0,5/24,5/1
E	21,25/3,75/0,25	10/2,5/12,5	2,5/0,5/22	0,5/24,5/1

20

<sup>&</sup> AB = acrilato de butilo.

DAB = diacrilato de 1,3-butilénlicol.

Est = estireno

MAM = metacrilato de metilo

25

AMA = ácido metacrílico.

Las propiedades de los productos polímeros antes - identificados como D y E se indican a continuación en la Tabla 4.

30

336010

TABLA 4



Propiedades de película extruída  
y soplada (0,077 mm) (4)

Identifica- ción del pro- ducto.	TMF(1) °C.	Indice de fluidez (2)	Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup> , M/T(3)	% de alar- gamiento, M/T	Módulo (10 <sup>-5</sup> ) M/T
D	85	1,1	330/348	48,8/10,6	2,16/2,80
E	84	2,3	326/340	52,6/30,9	2,19/2,53

10 de (1) a (3) véa se Tabla 2.

(4) Todas las películas libres preparadas con los anteriores polímeros D y E muestran excelente resistencia al bloqueo; no hay bloqueo apreciable a temperaturas de hasta 66°C, - cuando la película se somete a una presión de 0,42 kg/cm<sup>2</sup> durante 16 horas.

15 Se prepara una serie de estratificados de película, con películas formadas con los productos polímeros de la invención.- El substrato es aluminio de 0,5 mm de espesor, previamente tratado con cromato (Alodine 1200 S). En todos los casos, la película tiene 0,077 mm. de espesor, y se lamina o estratifica con rodillos sobre el substrato, revestido con un adhesivo externo, a una temperatura de aproximadamente 205°C. Las películas iden-  
20 tificadas a continuación (Tabla 5) como "Ejemplo 1 A, B y C", contienen 13 partes de TiO<sub>2</sub> como pigmento, con 87 partes de polí-  
25 mero; las películas D y E son transparentes, y no tienen pig-  
mento. En cuanto a su composición, las películas son las mis-  
mas que los correspondientes productos que se indican en las an-  
teriores Tablas 1 y 3.

30



Tabla 5

Propiedades de los estratificados de película

Identificación de la película.	Substrato	Fabricación en curva en $T^{\circ}$ , $T_0/T_1$	Impacto inverso mm/kg. temp. ambiente, $-15^{\circ}C$ .
5 del Ejemplo 1	Aluminio	$< 1/0$	1150/11,4
de A, tabla 1	Aluminio	0/0	1150/15,9
de B, tabla 1	Aluminio	0/0	1275/15,9
de C, tabla 1	Aluminio	0/0	1680/15,9
10 de D, tabla 3	Aluminio	$< 1/0$	
de E, tabla 3	Aluminio	0/0	

15 <sup>&</sup> El ensayo de fabricación de curva en T es un ensayo de rigidez destinado a medir la capacidad del estratificado para soportar la fabricación. Se comienza un curvado inicial en una varilla - de 3,2 mm, y luego se completa el curvado entre las mordazas de un tornillo de carpintero, formando una curva de 180°. Se examina el borde de la curva con un microscopio de 25 aumentos, y se clasifica entre 0 y 10, que corresponden a un agrietamiento, 20 rotura, etc, de la película entre 0 y 100%. Se vuelve a doblar la muestra 180°, formando un rollo aplastado, de manera que - cada curva sucesiva tiene un radio mayor. Se continúa el curvado hasta que se obtiene una clasificación de borde igual a cero. La curva inicial es  $T_0$ ; la segunda es  $T_1$ , etc.

25 Aunque en la tabla anterior se muestran los resultados en estratificados de película-aluminio, se pueden obtener resultados igualmente buenos cuando las películas se estratifican - sobre otros substratos metálicos, por ejemplo acero y acero galvanizado. Además, las películas de las composiciones de la pre- 30 sente invención se pueden aplicar a substratos no metálicos tales como cartón, amianto-cemento, madera terciada, maderaje y mate-



5 riales para techumbres. A veces es deseable revestir previamente el substrato con un adhesivo externo, particularmente en el caso de substratos metálicos, aunque, como se ha indicado antes, las películas se pueden estratificar directamente sobre el aluminio, con o sin adhesivo externo. El uso de las películas de la presente invención no está limitado a o con ningún adhesivo concreto, ya que se puede usar cualquier adhesivo bueno de que se disponga en el comercio, para uso general en adhesión de metal a plástico o de un material no metálico - a plástico. Son ejemplos de adhesivos adecuados las soluciones, en disolventes orgánicos, de terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de etilo y ácido metacrílico, que contienen - aproximadamente de 55 a 65 partes de metacrilato de metilo, - de 35 a 39 partes de acrilato de etilo y de 1 a 5 partes de - 15 ácido metacrílico, o el adhesivo de que se dispone en el comercio, J-1199 de Armstrong Cork Company, que contiene un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, un polímero acrílico y una resina epoxídica, en un disolvente orgánico tal como tolueno y metil etil cetona.

20 El espesor de las películas y hojas formadas con las composiciones de la presente invención puede variar entre aproximadamente 0,025 y 1,3 mm, prefiriéndose el intervalo de 0,025 a 0,25 mm. Generalmente, tales películas se preparan por la - técnica de extrusión y soplado, bien conocida en la técnica; - por ejemplo, a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 25 191 y 260°C. También se pueden formar las películas por moldeo por compresión. En el caso de películas transparentes no se - necesita añadir ingredientes adicionales. Cuando se desea color u opacidad, se pueden formular las películas para incluir 30 en ellas cargas, pigmentos, colorantes, estabilizantes, etc, -



corrientes. Entre las cargas corrientes que se pueden emplear se incluyen, por ejemplo, el carbonato cálcico molido y precipitado, baritas, tierra de diatomeas, diversas arcillas, etc. Entre los pigmentos corrientes que se pueden usar se incluyen, por ejemplo, el dióxido de titanio, rojos de cadmio, naranjas y amarillos de cromo, verdes y azules de ftalocianinas, etc.

5

Tal como se usa en la Memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas, en el término "monómero reticulador poli-funcional" se incluyen los monómeros reticuladores difuncionales o bifuncionales, es decir, monómeros que contienen dos grupos reactivos o funcionales, así como monómeros reticuladores que contienen más de dos grupos reactivos o funcionales.

10

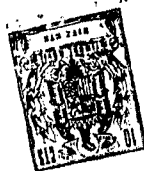
El término "polimerizado en emulsión en secuencia", o "producido en emulsión en secuencia", se refiere a polímeros (término en el que se incluyen tanto los polímeros como los homopolímeros) que se preparan en dispersión o emulsión acuosa, y en los que unas cargas sucesivas de monómero se polimerizan sobre o en presencia de un látex previamente formado, preparado con una carga anterior de monómero y en una etapa anterior. En este tipo de polimerización, cada etapa o fase sucesiva se une a y se asocia íntimamente con, su etapa o fase anterior o etapas o fases anteriores. Aunque no se conoce la naturaleza exacta de esta unión, y aunque puede ser química o física, o de ambos tipos, los polímeros o copolímeros de la presente invención, preparados en secuencia, se caracterizan por, y se preparan por un procedimiento en el que el contenido total de partículas es sustancialmente constante una vez terminada la polimerización de primera etapa, es decir, se evitan las partículas nuevas adicionales y distintas, después de la

15

20

25

30



primera etapa, como se ha indicado antes.

Las polimerizaciones en emulsión en secuencia, en etapas múltiples, se pueden efectuar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 0 y 125°C, prefiriéndose de 30 a 95°C. -

5 El medio de polimerización puede contener, según práctica conocida, un agente de transferencia de cadena tal como un terco-dodecilmercaptano, sec-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano y similares, particularmente para limitar, cuando se desee, el peso molecular de fases o etapas que contienen el metacrilato de alcohol inferior. El iniciador de radicales libres se usará en cantidad eficaz, que variará según los monómeros, la temperatura y el método de adición; sin embargo, en general, la cantidad de iniciador variará entre aproximadamente 0,001 y 2% en peso, en cada etapa de polimerización, basado en el peso, de la carga de monómero, hasta un máximo de aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de los monómeros cargados en todas las etapas.

20 Los polímeros heterogéneos de etapas múltiples de la invención se pueden usar, como se ha indicado antes, para perfeccionar las propiedades de tratamiento e impacto de las resinas de cloruro de vinilo, resinas de estireno, resinas acrílicas y otros materiales resinosos, mezclándolos con ellos. Típicamente, tales mezclas contendrán de 75 a 95% en peso de la resina o material resinoso, y de 25 a 5% en peso del polímero heterogéneo de etapas múltiples.

30 La anterior descripción de la invención se presenta únicamente a título de ilustración. Como será evidente para las personas versadas en la técnica, se pueden emplear fácilmente otras variaciones y modificaciones, sin salir del espíritu y ámbito de la invención antes descrita y reivindicada a continuación.



Esta Solicitud, que corresponde a la presentada -  
en los Estados Unidos de América, el 9 de Febrero de 1.966, -  
bajo el número 526.038, se acoge a los beneficios del artí -  
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de -  
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1). Procedimiento para hacer una composición polí-  
mera de cuatro etapas heterogénea, polimerizada en emulsión en  
secuencia, caracterizado por (a) formar un látex de primera -  
etapa, polimerizando en emulsión, en presencia de una canti -  
dad eficaz de un iniciador de radicales libres, y de un agente  
emulsificador, una primera carga de monómero, con de 80 a 100%  
en peso de un acrilato de alcoholito  $C_2$  a  $C_8$  y de 20 a 0% en peso  
de un monómero monovinilidénico diferente, interpolimerizable -  
con él, al tiempo que está en contacto con de 0,1 a 5% en peso  
de un monómero reticulador polifuncional, calculado sobre el -  
peso de la primera carga de monómero; (b) añadir a dicho látex-  
de primera etapa una segunda carga de monómero, con (1) de 10 -  
a 60% en peso de un acrilato de alcoholito  $C_2$  a  $C_8$ , o una mezcla-  
de dicho acrilato reemplazado en parte por hasta 20% en peso -  
de un monómero monovinilidénico diferente, interpolimerizable-  
con él, y (2) de 90 a 10% en peso de un metacrilato de alcoholito  
inferior, y polimerizar en emulsión, en una segunda etapa, dicha  
carga de monómero, en presencia de una cantidad eficaz de un -  
iniciador de radicales libres, formando así un látex de dos -

15

20

25

30

- 22 - 336010



1061

5 etapas; (c) añadir a dicho látex de dos etapas una tercera carga de monómero, con (1) de 5 a 40% en peso de un acrilato de alcoholito  $C_2$  a  $C_8$ , o una mezcla de dicho acrilato reemplazado en parte por hasta 20% en peso de un monómero monovinilidénico-diferente, interpolimerizable con él, y (2) de 95 a 60% en peso de un metacrilato de alcoholito inferior, y polimerizar en emulsión, en una tercera etapa, dicha tercera carga de monómero, en presencia de una cantidad eficaz de un iniciador de radicales libres, formando así un látex de tres etapas; y luego (d) añadir  
10 a dicho látex de tres etapas una cuarta carga de monómero, con (1) de 0 a 20% en peso de un acrilato de alcoholito  $C_2$  a  $C_8$ , o una mezcla de dicho acrilato reemplazado en parte por hasta 20% en peso de un monómero monovinilidénico diferente, interpolimerizable con él, y (2) de 100 a 80% de un metacrilato de alcoholito inferior, y polimerizar en emulsión dicha cuarta carga de  
15 monómero, en presencia de una cantidad eficaz de un iniciador de radicales libres.

20 2). Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la cuarta etapa se incluye una pequeña cantidad de un ácido insaturado polimerizable, consistente en un ácido monocarboxílico alfa, beta-insaturado, o un ácido dicarboxílico insaturado.

25 3). Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el acrilato de alcoholito, en cada etapa, es acrilato de butilo; el monómero reticulador en la primera etapa es diacrilato de 1,3-butilén-glicol; el metacrilato de alcoholito inferior de la cuarta etapa es metacrilato de metilo; y el ácido de la cuarta etapa es ácido metacrílico.

30 4). Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

336010



rizado por el hecho de que los monómeros de la primera etapa constituyen de 10 a 75% en peso del peso total de los monómeros cargados en todas las etapas.

5) Un procedimiento para hacer una composición polímera de cuatro etapas, heterogénea, polimerizada en emulsión en secuencia.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

30 MAR 1958

Madrid,

P.A.

Alberto de  
Por Podat

336010