



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 210 812**

51 Int. Cl.:
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 291/02 (2006.01)
C09D 151/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **98942791 .9**
96 Fecha de presentación : **27.08.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **1007578**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2000**

54 Título: **Película termoplástica hidrófuga.**

30 Prioridad: **28.08.1997 FR 97 10762**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.07.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **13.09.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **13.09.2010**

73 Titular/es: **CRAY VALLEY S.A.**
16-32, rue Henri Regnault - La Défense 6
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Domingues Dos Santos, Fabrice;**
Drujon, Xavier;
Fabre, Pascale;
Leibler, Ludwik y
Meunier, Gilles

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 210 812 T5

ES 2 210 812 T5

DESCRIPCIÓN

Película termoplástica hidrófuga.

5 La invención se refiere al campo del tratamiento superficial y, en particular, a las películas termoplásticas hidrófugas para revestimientos superficiales y, de una manera más particular, a las películas obtenidas por secado a baja temperatura de un látex, que no contiene ni compuestos orgánicos volátiles ni agentes de coalescencia.

10 Se entiende por látex utilizada en una película, de conformidad con la invención, una dispersión acuosa de partículas de polímeros, tal como la que se puede obtener por polimerización en emulsión de uno o varios monómeros.

15 Una gran cantidad de látex están destinados a las industrias de la construcción, del papel, del textil, del cuero y son utilizados en los tratamientos superficiales de diferentes materiales, en particular como pintura, barniz, cola, mástic. De una manera general, se exige a dichos látex que tengan una temperatura mínima de filmificación, designada a continuación TMF, que sea lo más baja posible. La TMF es la temperatura más baja a la cual las partículas forman una película continua, después de la evaporación del agua.

20 Cuando los polímeros, que constituyen las partículas en dispersión de un látex, tienen una temperatura de transición vítrea, designada como Tg, relativamente baja, la filmificación del látex a temperatura ambiente queda facilitada pero las películas obtenidas son adherentes y de comportamiento mecánico mediocre. Por el contrario, si los polímeros tienen una Tg elevada, las películas serán de mejor calidad pero la filmificación a temperatura ambiente necesita la adición de un agente de coalescencia. Este último es, generalmente, un compuesto orgánico volátil, que se evapora durante la aplicación y la formación de la película, como se ha descrito en las publicaciones USP 4 455 402 y USP 5
25 021 469.

30 Por razones evidentes de respeto al medio ambiente y de reducción de coste, se trata de poner a punto látex que no contenga ni compuestos orgánicos volátiles ni agentes de coalescencia, que tengan una TMF relativamente baja y que puedan dar, a temperatura ambiente, películas sin adherencia superficial y de buena calidad mecánica.

35 Para alcanzar este objetivo, la publicación EP 466 409 propone una solución basada en una mezcla de dos látex, uno con baja Tg, generalmente calificado como "blando", que contribuye a la filmificación, y el otro de alta Tg generalmente calificado como "duro" que aporta el comportamiento mecánico. La publicación EP 609 756 describe un látex preparado en dos etapas que tiene un núcleo "blando" de Tg que va desde -5°C hasta -55°C y una corteza "dura" de Tg menor que 50°C.

40 Igualmente, la publicación FR 2 090 483 describe un látex, obtenido por polimerización en dos etapas, que está constituido desde un 35 hasta un 50% en peso por un polímero obtenido en el primer estadio que tiene una Tg menor que 10°C y desde un 50 hasta un 65% por un polímero con Tg mayor que 60°C, obtenido en el segundo estadio, estando reticulado el polímero del primer estadio y fijado al segundo.

45 La solicitante ha encontrado que una solución ingeniosa al problema, que ha sido descrito precedentemente, reside en la obtención de una película hidrófuga, por medio de la utilización de un látex, que contenga partículas de polímeros hidrófugos estructuradas como núcleo/corteza. Con un núcleo calificado como "blando", que tenga una Tg menor que 20°C y una corteza calificada como "dura", que tenga una Tg mayor que 50°C. En efecto, la solicitante ha descubierto que, a condición de que la participación másica de la corteza en el peso total de las partículas de los polímeros no exceda del 30%, dicho látex, aplicado sobre una superficie de cualquier tipo, da, tras secado a baja temperatura, y sin la intervención de agentes de coalescencia ni de compuestos orgánicos volátiles, una película continua, estructurada en forma de partículas blandas, dispersadas en una matriz dura, homogénea, sin adherencia superficial y que tiene un
50 buen comportamiento mecánico.

55 De manera general, la hidrofugacidad es la falta de solubilidad en agua o bien es la ausencia de afinidad frente al agua. Según la invención, esta ausencia de afinidad puede ser jerarquizada. En efecto, la hidrofugacidad según la invención se define por el parámetro de solubilidad (δ), tal como se ha descrito en la publicación "properties of polymers" de D.W. Van Krevelen, 1990, tercera edición, página 220. Este parámetro permite clasificar los diferentes polímeros según sus afinidades frente al agua. Según la invención, un polímero es hidrófugo si su (δ) es menor que 26. Además, si (δ 1) de un polímero 1 es menor que (δ 2) de un polímero 2, entonces 1 es más hidrófugo que 2.

60 Uno de los objetos de la invención consiste en una película termoplástica hidrófuga, constituida por un 70 hasta un 90% en peso de un polímero (P1) con carácter blando, que tenga una Tg menor que 20°C, dispersado en 10 hasta un 30% de un polímero (P2) con carácter duro, que tenga una Tg mayor que 50°C, con el polímero P1 dispersado en forma de nódulos individualizados en la matriz constituida por el polímero P2, teniendo P1 y P2 un parámetro de solubilidad (δ) menor que 26 y siendo P1 más hidrófugo que P2.

65 De manera preferente, P1 tiene una Tg menor que 0°C y P2 tiene una Tg mayor que 60°C.

ES 2 210 812 T5

La película de la invención puede caracterizarse por dos técnicas distintas. La primera consiste en la microscopía electrónica de transmisión, uno de cuyos ejemplos, correspondiente a la invención, está dado en la figura 1. Una sección de 80 nm de espesor de una película está marcada merced a un reactivo específico del polímero P1. Este aparece en sombra mientras que el polímero P2 aparece en claro. En la figura 1 puede verse, sin dificultad, que la estructura de la película es perfectamente la que ha sido descrita precedentemente, es decir nódulos individualizados de P1 dispersados en una matriz continua de P2. La segunda técnica consiste en el análisis termomecánico dinámico (DMA), uno de cuyos ejemplos, que corresponde a la película precedentemente descrita, está dado en la figura 2. Esta muestra que la tangente de delta presenta dos picos característicos de la presencia de dos fases distintas en el material. Por otra parte, la medida de un módulo de Young, E' a temperatura ambiente, mayor que 1E8 Pa muestra que la película no tiene adherencia superficial y que, teniendo en cuenta las proporciones respectivas de los polímeros P1 y P2 en la película, el polímero P2 (duro) es el que constituye la fase continua.

Los polímeros, que forman las películas de la invención, pueden ser preparados por polimerización en emulsión en dos etapas, como se ha descrito más adelante y están constituidos esencialmente por motivos derivados por polimerización de monómeros elegidos entre grupo I constituido por:

- los ésteres del ácido (met)acrílico con 1 a 8 átomos de carbono,
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos lineales o ramificados, tales como el acetato de vinilo, el estearato de vinilo,
- el estireno y sus derivados tales como el cloro metil estireno, el alfa metil estireno,
- los dienos conjugados tales como el butadieno, el isopreno,
- la acrilamida, la metacrilamida y el acrilonitrilo,
- el cloruro de vinilo,
- los ácidos (met)acrílicos y sus derivados, tales como los anhídridos.

La selección de los monómeros, tanto para el polímero blando como para el polímero duro, está condicionada por las propiedades tales como la hidrofugacidad, la Tg, que se desea conferir al polímero en cuestión. Por ejemplo:

La Tg de un polímero puede ser estimada *a priori* por la ley de FOX

$$1/Tg = wa/Tg(a) + wb/Tg(b) + ...$$

donde w(a) y w(b) son las fracciones máxicas de los monómeros a y b, Tg(a) y Tg(b) son las transiciones vítreas de los homopolímeros correspondientes. Tg(a) y Tg(b) se toman de la literatura tal como la publicación "Polymer Handbook" 3 edición, 1989.

Para cada polímero, que deber ser preparado, el monómero o la naturaleza y la composición de la mezcla de monómeros, cuando se trate de varios monómeros, son determinados con el fin de obtener la Tg deseada.

Así pues, para preparar el polímero de carácter "duro", la mezcla de monómeros, que debe ser polimerizada, puede estar constituida, mayoritariamente, por, al menos, un monómero elegido entre al grupo constituido por: el metacrilato de metilo, el estireno y el cloruro de vinilo.

Igualmente, para el polímero de carácter "blando", la mezcla de monómeros puede estar constituida, mayoritariamente, por, al menos, un monómero elegido entre el grupo constituido por el acrilato de butilo, el butadieno y el isopreno.

Las partes blandas y duras pueden ser reticuladas por intermedio de monómeros que tengan, al menos, dos dobles enlaces copolimerizables. Estos monómeros pueden elegirse entre el grupo II constituido por:

- a) los ésteres acrílicos de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos alfa beta insaturados, como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo o el maleato de dialilo,
- b) los diacrilatos o los dimetacrilatos de dioles, como el dimetacrilato de etilen glicol, el dimetacrilato de 1,3-butilen glicol, el diacrilato de 1,4-butanodiol,
- c) los polivinilbencenos como el divinilbenceno o el trivinilbenceno,
- d) los polialfílicos como el cianurato de trialilo o el trimesato de trialilo.

ES 2 210 812 T5

Preferentemente, sólo el núcleo está reticulado. Los monómeros reticulantes preferidos, según la invención, son el butadieno y el diacrilato de 1,4-butanodiol. El contenido en monómeros reticulantes está comprendido entre 0 y un 10% en peso del peso total de las partículas.

5 La parte “dura” puede estar injertada sobre la parte “blanda” por introducción sobre esta última de restos de motivos monómeros. Estos restos de motivos monómeros se obtienen por incorporación en la parte “blanda” de monómeros injertantes elegidos entre el grupo de los dienos conjugados, los restos de motivos monómeros que resultan de la incorporación parcial en 1,2 del dieno durante la polimerización, o bien son elegidos entre el grupo II a) de los ésteres alílicos de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos alfa beta insaturados, que tengan dos funciones copolimerizables de reactividades diferentes.

Los monómeros injertantes preferidos según la invención son el butadieno, el metacrilato de alilo y el maleato de dialilo.

15 El contenido en monómeros injertantes está comprendido entre 0 y un 10% en peso del peso total de las partículas.

Uno de los medios de obtención de las películas de la invención consiste en el secado a baja temperatura, a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C y, de manera preferente próxima a los 25°C, sin el concurso de agentes de coalescencia ni de otros compuestos orgánicos volátiles, de un látex, cuyas partículas estén estructuradas en núcleo/corteza.

Los látex, como medios para la obtención de dichas películas según la invención son preparados en dos etapas, por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros constituida por:

entre un 90% y un 100% en peso de, al menos, un monómero elegido entre el grupo I, y

entre 0% y un 10% en peso de, al menos, un monómero elegido entre el grupo II.

30 Los monómeros preferidos de la invención son:

para P1, el acrilato de butilo, el acrilato de etilo, el butadieno, el metacrilato de butilo, el metacrilato de metilo entre los monómeros del grupo I, el diacrilatos de butanodiol 1,4, el diacrilato de etilen glicol, el maleato de dialilo, y el metacrilato de alilo entre los monómeros del grupo II, y

para P2, el metacrilato de metilo, el metacrilato de butilo, el ácido metacrílico entre los monómeros del grupo I, y ningún monómero del grupo II.

40 De manera general, los látex, como medios para la obtención de dichas películas según la invención, son preparados por medio de la polimerización en emulsión en, al menos, dos etapas según las técnicas de polimerización perfectamente conocidas por el técnico en la materia.

45 La composición de la mezcla de monómeros, que debe ser polimerizada en cada etapa, depende del carácter que se quiera dar al polímero formado en esta etapa (Tg, hidrofugacidad).

En una primera etapa se prepara el polímero con carácter “blando” y con Tg menor que 20°C, que constituye el núcleo de las partículas, a continuación se procede a la preparación del polímero con Tg mayor que 50°C, que constituye la corteza con carácter “duro”.

Debe señalarse que, con el fin de que las partículas estén perfectamente estructuradas, la mezcla de monómeros, que debe ser polimerizada, para formar el núcleo, debe ser más hidrófuga que la que debe ser polimerizada para formar la corteza.

55 Para cada etapa, la reacción de polimerización se conduce, preferentemente, bajo atmósfera inerte en presencia de iniciadores por medio de radicales. El sistema iniciador utilizado puede ser un sistema óxido-reductor, un sistema térmico o de tipo peróxido tal como el hidroperóxido de tercio-butilo/(bisulfato de sodio) o el diisopropilbenceno, estando comprendidas las cantidades utilizadas entre un 0,2 y un 1,0% en peso con relación a la masa total de los monómeros, preferentemente entre un 0,25 y un 0,5% en peso.

La reacción de polimerización en emulsión es conducida a una temperatura comprendida entre 25 y 150°C y es función de la naturaleza del sistema iniciador utilizado.

65 La preparación de los látex. Como medios para la obtención de las citadas películas, según la invención, se efectúa preferentemente según un procedimiento de tipo semicontínuo, que permita limitar los derivados de composición, que son función de diferencias de reactividad de los diferentes monómeros. La introducción de los monómeros bien puros

ES 2 210 812 T5

o bien en forma de una emulsión previa, con una parte del agua y de los tensioactivos, es realizada así, generalmente, durante un período de tiempo de 3 horas 30 hasta 5 horas. Igualmente es útil, aun cuando no sea indispensable, efectuar una siembra con un 1 hasta un 15% de los monómeros. Los sistemas emulsionantes utilizados en el procedimiento de polimerización en emulsión, como medios para la obtención de dichas películas, según la invención, se eligen en la gama de los emulsionantes que tengan un balance hidrófilo/lipófilo adaptado. Los sistemas preparados están constituidos por la asociación de un tensioactivo aniónico, tal como un laurilsulfato de sodio, los nonilfenol sulfatos etoxilados, en particular con 20 hasta 25 moles de óxido de etileno, el benceno dodecilsulfato y los sulfatos de alcoholes grasos etoxilados, y por un tensioactivo no iónico, tal como los nonilfenoles etoxilados, en particular con 10 hasta 40 moles de óxido de etileno, y los alcoholes grasos etoxilados.

Constituyen otro objeto de la invención las superficies de materiales tales como el vidrio, el cuero, la madera, el papel, los metales revestidos con las películas descritas según la invención.

Además, y para ciertas aplicaciones, los materiales tratados superficialmente con las películas de la invención pueden contener, junto a dichas películas, otro material tal como vidrio, papel, cuero o una película antirreflectante, contra los arañazos o contra los rayos ultravioleta.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

Preparación de un látex para la obtención de una película según la invención

Se opera en un reactor de 5 litros, equipado con un agitador, con una toma de temperatura y con una doble camisa, recorrida por un fluido caloportador para el mantenimiento de la temperatura en el reactor.

En este reactor, mantenido a temperatura ambiente, y bajo agitación, se introducen, tras haber efectuado una desgasificación con nitrógeno, 1.500 g de agua desmineralizada y 4,8 g de fosfato disódico, a continuación se disuelven en este medio 40,05 g de lauril sulfato de sodio a título de agente emulsionante.

A continuación se lleva la temperatura del contenido del reactor a 57°C y, al mismo tiempo que se mantiene esa temperatura, se añaden entonces simultáneamente a dicho contenido, 991,75 g de acrilato de n-butilo y 9,2 g de diacrilato de butanodiol-1,4.

Se lleva la temperatura del reactor a 66°C y se añaden al medio de la reacción 1,3 g de persulfato de potasio disueltos en 12,5 g de agua y 0,925 g de bisulfito de sodio disueltos en 35 g de agua.

Al cabo de un tiempo de inducción de, aproximadamente, 15 minutos, se eleva la temperatura hasta 107°C.

Después de esta exotermia, se añade al reactor, mantenido a 80°C, una mezcla constituida por 98,9 g de acrilato de n-butilo y 5,48 g de maleato de dialilo, a continuación 0,15 g de persulfato de potasio, disueltos en 25 g de agua. Se mantiene la temperatura a 80°C durante 1 hora. Se obtiene, con una conversión del 97%, el núcleo elastomérico, constituido por partículas de látex con un diámetro Coulter de 77 nm.

Se añade al medio de la reacción, precedentemente obtenido, mantenido a 80°C, bajo agitación, 1 g de sulfoxilato formaldehído de sodio en 5 g de agua. A continuación se añaden, durante un período de una hora, 279,9 g de metacrilato de metilo, y, por otra parte, 0,825 g de hidroperóxido de diisopropilbenceno en 275 g de agua.

El contenido del reactor se mantiene a 80°C durante 1,5 horas, tras el inicio de la adición del metacrilato de metilo, y se añaden, a dicho contenido, 0,5 g de hidroperóxido de terciobutilo y 0,175 g de bisulfito de sodio en 10 g de agua.

La mezcla de la reacción se mantiene a continuación a 80°C durante 1 hora. Al cabo de este tiempo se refrigera el contenido del reactor hasta la temperatura ambiente.

Se obtiene, con una conversión del 96,4%, un látex del copolímero injertado, cuyo diámetro medio de partícula es de 85 nm y el extracto seco es del 39,9%. El análisis del polímero obtenido muestra que tiene 2 Tg, una de ellas situada a -38°C, la otra a 105°C.

Ejemplos 2 y 3

Se procede de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo en que se modifica la composición de los monómeros que deben ser polimerizados en cada etapa, de manera que se modifiquen las Tg de los copolímeros preparados.

ES 2 210 812 T5

Las características de las partículas de los látex 2 y 3 de los ejemplos 2 y 3, son las siguientes:

5	Latex 2. (ejemplo 2 película según la invención) diámetro medio de las partículas	90 nm
10	Tg1	-49°C
	Tg2	100°C
15	Latex 3 (ejemplo 3 para película comparativa) diámetro medio de las partículas:	90 nm
	Tg1:	-44°C
20	Tg2	33°C

25 Ejemplo 4

Preparación de un látex no estructurado (película comparativa)

En este ejemplo el látex no está estructurado, puesto que el polímero P2 es más hidrófugo que P1.

30 Se procede de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo en que se reemplaza el metacrilato de metilo por 279,9 g de estireno.

Se obtiene, con una conversión del 99%, un látex cuyo diámetro medio de partículas es de 81 nm y el extracto seco es de 40,15%.

35

Ejemplo 5

40 *Preparación de una mezcla de dos látex, uno de ellos con carácter blando, el otro con carácter duro (película comparativa)*

Preparación de un látex con carácter blando el poliacrilato de butilo (PABu)

45 Se opera en un reactor de 2 litros, equipado con un agitador, con una toma de temperatura y con una doble camisa, recorrida por un fluido caloportador para el mantenimiento de la temperatura en el reactor.

Se introducen en este reactor, mantenido a la temperatura ambiente, y bajo agitación, tras haber efectuado una desgasificación con nitrógeno, 750 g de agua desmineralizada y 2,4 g de fosfato disódico y, a continuación, se disuelven en este medio, 20,025 g de lauril sulfato de sodio a título de agente emulsionante.

50

A continuación se lleva la temperatura del contenido del reactor a 57°C y, al mismo tiempo que se mantiene esta temperatura, se añaden, entonces simultáneamente, 495,9 g de acrilato de n-butilo y 4,6 g de diacrilato de butanodiol-1,4.

55 La temperatura del reactor se lleva a 66°C y se añaden al medio de la reacción 0,4625 g de bisulfito de sodio disueltos en 15 g de agua y 0,65 g de persulfato de sodio disueltos en 15 g de agua.

60 Al cabo de un tiempo de inducción de aproximadamente 15 minutos, se eleva la temperatura a 114°C. A continuación se mantiene la mezcla de la reacción a 80°C durante una hora. Al cabo de este tiempo se refrigera el contenido del reactor hasta la temperatura ambiente.

Se obtiene, con una conversión del 99%, un látex, cuyo diámetro medio de partículas es de 82 nm y el extracto seco es de 36,90%.

65

ES 2 210 812 T5

Preparación de un látex de carácter duro el polimetacrilato de metilo (PMMA)

Se procede de la misma manera que precedentemente salvo en que se reemplazan

- 5 750 g de agua por 601 g
- 2,4 g de fosfato disódico por 1,76 g
- 20,025 g de lauril sulfato de sodio por 14,7 g
- 10 495,9 g de acrilato de n-butilo por 501,4 g de metacrilato de metilo
- 4,6 g de diacrilato de butanodiol por 1,77 g de tetra dodecilo mercaptano
- 15 0,4625 g de bisulfito de sodio por 0,24 g
- 0,65 g de persulfato de potasio por 0,67 g.

20 Se obtiene, con una conversión del 99%, un látex, cuyo diámetro medio es de 81 nm y el extracto seco del 41,40%.

Los dos látex obtenidos se mezclan entonces con el fin de que la composición final tenga un 80% en peso de polímero con carácter blando y un 20% en peso de polímero de carácter duro.

25 Ejemplo 6

Preparación de la película

30 El látex, procedente del ejemplo 1, es aplicado en capas delgadas sobre una placa de vidrio y se deja secar a temperatura ambiente. Tras evaporación del agua se obtiene una película continua, homogénea y sin adherencia superficial. Esta película, que tiene un espesor de 300 μm , es cortada en placas rectangulares de 20 mm de longitud y de 4 mm de anchura. Las placas rectangulares han sufrido un ensayo mecánico de tracción a una velocidad de 10 mm por minuto. Los resultados obtenidos son los siguientes:

- 35 - módulo: 30 Mpa
- tensión de umbral: 0,7 Mpa
- 40 - alargamiento a la rotura: 150%.

Ejemplos 7, 8, 9 y 10

45 Se procede de la misma manera que en el caso del ejemplo 6, pero se substituyen los látex del ejemplo 1 por los de los ejemplos 2, 3, 4 y 5.

Las películas obtenidas han sufrido el mismo ensayo que precedentemente. Los resultados son:

50 para el ejemplo 7 (látex no 2 para película según la invención):

- 50 - película flexible sin adherencia superficial
- módulo de elasticidad: 80 Mpa
- 55 - tensión de umbral: 2 Mpa
- alargamiento a la rotura: 100%

60 para el ejemplo 8 (látex no 3 para película comparativa):

- 60 - película flexible que tiene adherencia superficial
- módulo de elasticidad: 3 Mpa
- 65 - tensión de umbral: 0,45 Mpa
- alargamiento a la rotura: 300%

ES 2 210 812 T5

para el ejemplo 9 (látex no estructurado no 4: película comparativa):

- película con adherencia superficial
- módulo de elasticidad: 1 Mpa
- tensión de umbral: 0,16 Mpa
- alargamiento a la rotura: 100%
- energía de rotura: 0,1 mJ/mm³

para el ejemplo 10 (mezcla de látex no 5: película comparativa):

- módulo de elasticidad: 2 Mpa
- tensión de umbral: 0,2 Mpa
- alargamiento a la rotura: 100%
- energía a la rotura: 0,1 mJ/mm³
- E' menor que 1E + 7 (anexo 3) indica la presencia de adherencia superficial.

ES 2 210 812 T5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película termoplástica hidrófuga, que no tiene adherencia superficial, constituida por un 70 hasta un 90% en peso de un polímero (P1) de carácter blando, que tiene un Tg menor que 20°C, dispersado en un 10 hasta un 30% de un polímero (P2) de carácter duro, que tiene una Tg mayor que 50°C, **caracterizada** porque el polímero P1 está dispersado, en forma de nódulos individualizados, en la matriz constituida por el polímero P2, teniendo P1 y P2 un parámetro de solubilidad (δ) delta menor que 26 y siendo P1 más hidrófugo que P2.
- 10 2. Película según la reivindicación 1, **caracterizada** porque P1 tiene una Tg menor que 0°C, y P2 tiene una Tg mayor que 60°C.
3. Película según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** porque P1 y P2 están constituidos por
- 15 ■ desde un 90 hasta un 100% en peso de motivos derivados por polimerización de, al menos, un monómero elegido entre el grupo I constituido por:
- los ésteres del ácido (met)acrílico con 1 a 8 átomos de carbono,
 - 20 - los ésteres vinílicos de los ácidos carboxílicos lineales o ramificados tales como el acetato de vinilo, el estearato de vinilo,
 - el estireno y sus derivados tales como el cloro metil estireno, el alfa metil estireno,
 - 25 - los dienos conjugados tales como el butadieno, el isopreno,
 - la acrilamida, la metacrilamida y el acilonitrilo,
 - el cloruro de vinilo,
 - 30 - los ácidos (met)acrílicos y sus derivados, y
- desde 0 hasta un 10% en peso de motivos derivados por polimerización de, al menos, un monómero elegido entre el grupo II constituido por
- 35 - los ésteres alílicos de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos alfa, beta insaturados, como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo o el maleato de dialilo,- los diacrilatos o los dimetacrilatos de dioles, como el dimetacrilato de etilen glicol, el dimetacrilato de 1,3
- 40 butilen glicol, el diacrilato de 1,4 butanodiol,
- los polivinilbencenos, como el divinilbenceno o el trivinilbenceno,
- los polialílicos como el cianurato de trialilo o el trimesato de trialilo.

45

4. Película según la reivindicación 3, **caracterizada** porque los monómeros preferidos son:

 - para P1, el acrilato de butilo, el acrilato de etilo, el butadieno, el metacrilato de butilo, el metacrilato de metilo,
 - 50 entre los monómeros del grupo I, el diacrilatos de butanodiol-1,4, el diacrilatos de etilen glicol, el maleato de dialilo, y el metacrilato de alilo entre los monómeros del grupo II, y
 - para P2, el metacrilato de metilo, el metacrilato de butilo, el ácido metacrílico entre los monómeros del grupo I, y ningún monómero del grupo II.

55

5. Superficie tal como vidrio, cuero, metal, papel, madera, revestida con películas de las reivindicaciones 1 a 4.

60

65

ANEXO 1

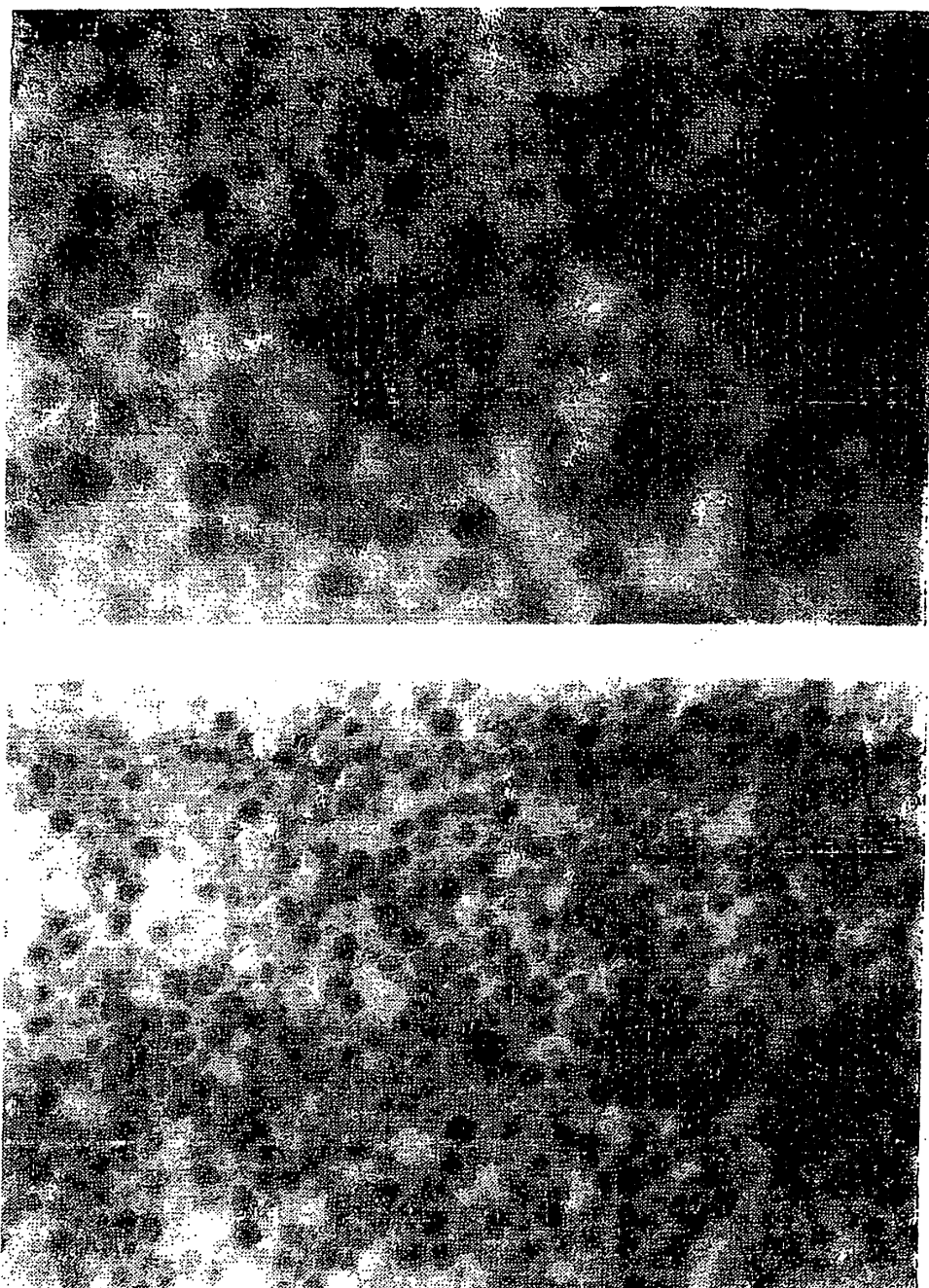


Figura 1: TEM de una película según la invención

ANEXO 3

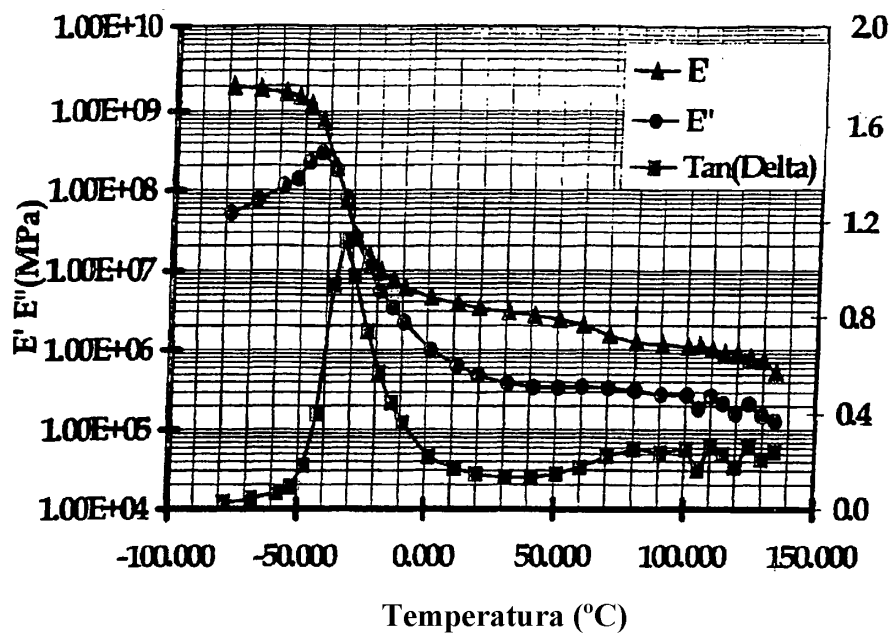


Figura 3: DMA de una película obtenida a partir de una mezcla de látex, 80 % de PABu, 20 % de PMMA (ejemplo 10)

ANEXO 2

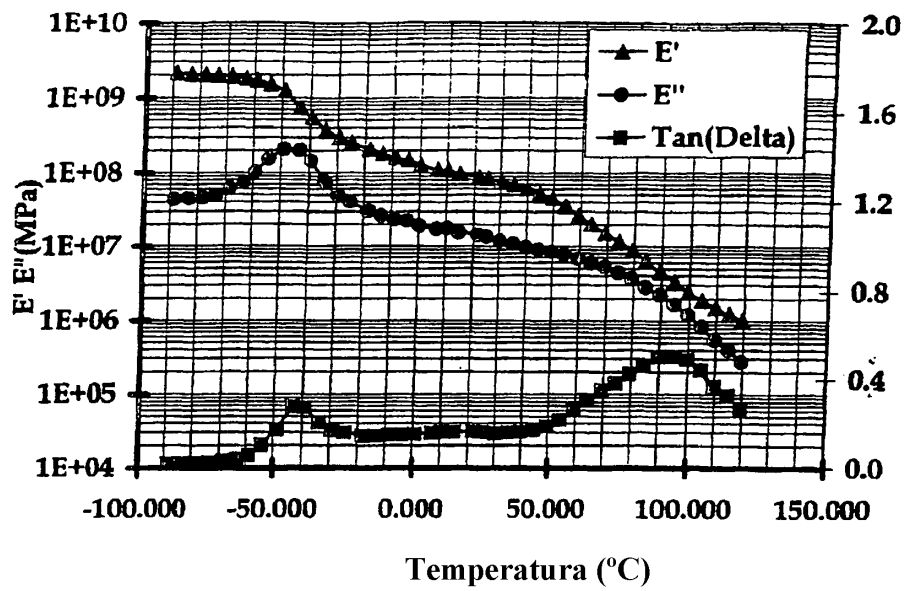


Figura 2: DMA película de látex Core/Shell según la invención