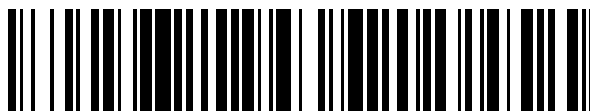


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 732**

51 Int. Cl.:

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09175498 .6**

96 Fecha de presentación: **10.11.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2189497**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Composiciones poliméricas que contienen fosfatos**

30 Prioridad:
21.11.2008 US 199971 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

73 Titular/es:
**ROHM AND HAAS COMPANY
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA PENNSYLVANIA 19106-2399, US**

72 Inventor/es:
Rohrbach, William Douglas

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 381 732 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas que contienen fosfatos

Antecedentes de la invención

En algunas situaciones es deseable proporcionar una composición polimérica que contenga, tanto un polímero como un catión multivalente. Un ejemplo de tal situación es cuando se desea coagular un látex polimérico, por ejemplo, como parte de un procedimiento para separar el polímero del látex del agua del látex. Dos métodos comunes de realizar tal separación son coagulación y secado por pulverización. La coagulación tiene la ventaja de que el equipo requerido para realizar la coagulación, requiere menos inversión de capital que el equipo requerido para realizar el secado por pulverización. La coagulación tiene la desventaja de que el procedimiento de coagulación introduce normalmente cationes multivalentes en el polímero sólido. En algunos casos, la presencia de un catión multivalente en una composición polimérica es un inconveniente. Por ejemplo, si la composición polimérica se usa como un aditivo en una resina de matriz, el catión multivalente causa a veces efectos perjudiciales en la resina de matriz.

El documento US 5.290.867 describe un procedimiento para producir un copolímero de injerto en emulsión, coagulando el copolímero de injerto con un compuesto metálico alcalinotérreo, y a continuación, usar ese copolímero de injerto para reforzar caucho natural, para modificar adhesivos basados en caucho, o en fibras o películas.

Se desea proporcionar composiciones poliméricas que contengan catión multivalente y que reduzca o elimine los inconvenientes, que ocurren normalmente cuando está presente un catión multivalente. Tal composición polimérica deseada proporciona varios beneficios. Por ejemplo, tal composición deseada, cuando se usa como aditivo en una resina de matriz, reduce o elimina los efectos perjudiciales sobre la resina de matriz que puede causar un aditivo previamente conocido con un nivel similar de catión multivalente.

En un particular ejemplo, se desea producir un polímero como parte de un látex polimérico; separar el polímero del agua del látex; y usar el polímero separado como aditivo en una resina de matriz. El uso de métodos previamente conocidos, supondrá una elección entre: (1) incurrir en coste relativamente alto para separar el polímero del agua del látex mediante secado por pulverización, o (2) introducir cationes multivalentes perjudiciales separando el polímero del agua del látex por coagulación. En este particular ejemplo, se desea proporcionar un método para reducir o eliminar los efectos perjudiciales del catión multivalente, debido a que el uso de tal método permitirá el uso de polímero coagulado como aditivo en una resina de matriz, sin causar los efectos perjudiciales del catión multivalente que de lo contrario hubieran ocurrido.

Sumario de la invención

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se expone en las reivindicaciones anexas.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición polimérica que comprende:

- (i) uno o más polímeros de múltiples etapas que comprenden,
 - (a) un polímero de primera etapa con una Tg de 0°C o inferior,
 - (b) un polímero de subsiguiente etapa con una Tg de 20°C o superior,
- (ii) una o más sales de fosfato de un catión multivalente, en que el anión de dicha sal de fosfato de un catión multivalente consiste en átomos de fósforo y oxígeno, y
- (iii) uno o más fosfatos alcalinos, en una cantidad de 100 ppm o más, medida según el peso del fósforo, basado en el peso en seco de dicho polímero de múltiples etapas, en que el fosfato alcalino es una sal de un catión de metal alcalino con un anión fosfato que consiste en átomos de fósforo y oxígeno.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla que comprende la composición polimérica del primer aspecto descrito antes y una o más resinas de matriz.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición polimérica, que comprende:

- (I) proporcionar un látex polimérico de múltiples etapas, en que dicho polímero de múltiples etapas comprende,
 - (a) un polímero de primera etapa con una Tg de 0°C o inferior,
 - (b) un polímero de subsiguiente etapa con una Tg de 20°C o superior,

- (II) coagular dicho látex polimérico de múltiples etapas mezclando dicho látex polimérico de múltiples etapas con una o más sales solubles en agua de un catión multivalente, en que la cantidad de dicha sal de un catión multivalente, que se puede disolver en agua a 20°C es 5 g o más por 100 ml de agua,
- (III) opcionalmente, tras dicha etapa (II), lavar dicho polímero de múltiples etapas con agua,
- 5 (IV) tras dicha etapa (III), mezclar dicho polímero de múltiples etapas con una disolución acuosa de fosfato alcalino,
- (V) tras dicha etapa (IV), secar dicho polímero de múltiples etapas a un contenido de agua inferior a 1% en peso de agua, basado en el peso seco de dicho polímero de múltiples etapas,

10 en que, tras dicha etapa (V), dicho polímero de múltiples etapas comprende 100 ppm o más, basado en el peso seco de dicho polímero de múltiples etapas, de fósforo que está en forma de fosfato alcalino, en que el fosfato alcalino es una sal de un catión de metal alcalino con un anión fosfato que consiste en átomos de fósforo y oxígeno.

Descripción detallada

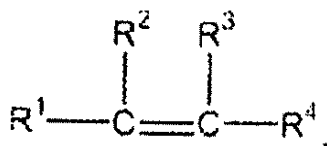
Un "polímero" según se usa en la presente invención y según lo define FW Billmeyer, Jr. en *Textbook of Polymer Science*, segunda edición, 1971, es una molécula relativamente grande formada por productos de la reacción de 15 unidades químicas repetidas de menor tamaño. Los polímeros pueden tener estructuras que son lineales, ramificadas, con forma de estrella, bucle, hiper-ramificadas, reticuladas, o una combinación de las mismas; los polímeros pueden tener un tipo único de unidad repetida ("homopolímeros") o pueden tener más de un tipo de unidad repetida ("copolímeros"). Los copolímeros pueden tener los diversos tipos de unidades repetidas dispuestas aleatoriamente, en secuencias, en bloques, en otras disposiciones, o en cualquier mezcla o combinación de las 20 mismas.

Los pesos moleculares de los polímeros se pueden medir mediante métodos convencionales tales como, por ejemplo, cromatografía de exclusión por tamaños (también llamado cromatografía de permeación de gel). Generalmente, los polímeros tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) de 1.000 o superior. Los polímeros 25 pueden tener un Mw extremadamente alto; algunos polímeros tienen un Mw superior a 1.000.000; normalmente los polímeros tienen un Mw de 1.000.000 o inferior. Algunos polímeros son reticulados, y se considera que los polímeros reticulados tienen un Mw infinito. Algunos polímeros se caracterizan por Mn, el peso molecular medio numérico.

Según se usa en la presente invención, "el peso del polímero" significa el peso en seco del polímero.

Las moléculas que pueden reaccionar entre sí para formar unidades repetidas de un polímero se denominan en la presente invención "monómeros".

30 Un ejemplo de una clase de monómeros útiles en la presente invención son, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados (es decir, monómeros que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono). Los monómeros etilénicamente insaturados típicos tienen pesos moleculares inferiores a 500. Entre tales monómeros se encuentran, por ejemplo, monómeros de vinilo, que son moléculas que tienen al menos un grupo vinilo (es decir,



35 en la que cada R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 es independientemente, un hidrógeno, un halógeno, un grupo alifático (tal como, por ejemplo, un grupo alquilo), un grupo alifático sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, otro grupo orgánico sustituido o insustituido, o cualquier combinación de los mismos. Algunos monómeros de vinilo adecuados incluyen, por ejemplo, estireno, estirenos sustituidos, dienos, etileno, derivados de etileno, y mezclas de los mismos. Los 40 derivados de etileno incluyen, por ejemplo, versiones sustituidas o insustituidas de los siguientes: acetato de vinilo, acrilonitrilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, (met)acrilamidas, cloruro de vinilo, alquenos halogenados, y mezclas de los mismos. Según se usa en la presente invención, "(met)acrílico" significa acrílico o metacrílico; "(met)acrilato" significa acrilato o metacrilato; y "(met)acrilamida" significa acrilamida o metacrilamida. "Sustituido" significa que tiene unido al menos un grupo químico tal como, por ejemplo, grupo alquilo, grupo alqueno, grupo vinilo, grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, otros grupos funcionales, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los 45 monómeros sustituidos incluyen, por ejemplo, monómeros con más de un doble enlace carbono-carbono, monómeros con grupos hidroxilo, monómeros con otros grupos funcionales, y monómeros con combinaciones de grupos funcionales. Un "monómero de (met)acrilato insustituido" es un éster de alquilo insustituido del ácido (met)acrílico.

Algunos monómeros se les conoce en la presente invención como monómeros ácido funcionales. Un monómero ácido funcional es un monómero que tiene un grupo ácido tal como, por ejemplo, un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico. El grupo ácido puede estar presente en forma no ionizada (por ejemplo, como un grupo de ácido carboxílico) o puede estar presente en forma de un anión (por ejemplo, como un anión carboxilato). El grupo ácido permanece intacto durante el procedimiento de polimerización, y el polímero resultante tiene el grupo ácido unido al mismo. Algunos monómeros ácido funcionales son, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Algunos monómeros son monómeros multifuncionales. Un monómero multifuncional contiene dos o más grupos funcionales que son capaces de participar en una reacción de polimerización. Algunos monómeros multifuncionales tienen dos o más grupos vinilo capaces de participar en una reacción de polimerización con grupos vinilo sobre otros monómeros. Los monómeros multifuncionales, cuando más de un grupo funcional participa en una reacción de polimerización, contribuye a ramificar el polímero así formado. Cuando las ramificaciones son muy extensas que hacen que todo o una porción del polímero no sea soluble en cualquier disolvente, esa porción del polímero se considera por tanto reticulada.

Un polímero producido por polimerización de cierto monómero, bien sea sólo o con otros monómeros, se dice en la presente invención que incluye ese monómero como una unidad polimerizada.

Algunos polímeros son “polímeros de múltiples etapas”. Un polímero de múltiples etapas es un polímero que se obtiene formando (es decir, polimerizando) un primer polímero, denominado “primera etapa” o “polímero de primera etapa”, y a continuación, en presencia de la primera etapa, se forma un segundo polímero, denominado “segunda etapa” o “polímero de segunda etapa”. Un polímero de múltiples etapas tiene al menos dos etapas. Algunos polímeros de múltiples etapas tienen 3, 4, o más etapas. En algunos casos, la primera etapa se puede polimerizar en presencia de un polímero denominado “semilla”. Un polímero es una “semilla” en lugar de una “primera etapa” si el peso de ese polímero es 5% o menos del peso del polímero de múltiples etapas. Un polímero de múltiples etapas contiene una primera etapa, etapas intermedias opcionales, y una etapa final. Cada etapa intermedia, se forma en presencia del polímero resultante de la polimerización de la etapa inmediatamente anterior a esa etapa intermedia. Si se realiza cualquier etapa intermedia, la etapa final se forma en presencia de la última etapa intermedia; si no se realiza ninguna etapa intermedia, la etapa final se forma en presencia de la primera etapa.

Algunos polímeros existen en forma de un “látex”. Según se usa en la presente invención, látex es una forma física de un polímero en el que el polímero está presente en forma de pequeñas partículas poliméricas que están dispersas en agua. En un látex polimérico, el diámetro medio de las partículas de polímero puede ser de 50 nanómetros o superior y puede ser inferior a 1 micrómetro. En algunos casos, el látex se forma como parte del procedimiento de polimerizar monómero para formar el polímero. En otros casos, el polímero se proporciona en alguna otra forma física, y después se altera la forma física para crear un látex, por ejemplo, por un procedimiento de solubilización, implicando posiblemente mezclado intensivo y adición de tensioactivo.

Algunos polímeros se producen por polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión es un método bien conocido descrito, por ejemplo, por M.S. El-Aasser en “*Emulsion Polymerization*” (capítulo 1 de *An Introduction to Polymer Colloids*, publicado por F. Candau y R.H. Ottewill, Kluwer Academic Publishers, 1990), y por D.C. Blackley en “*Emulsion Polymerization*” (Wiley, 1975). Normalmente, un polímero producido por polimerización en emulsión acuosa está en forma de un látex.

Los polímeros se pueden caracterizar por sus temperaturas de transición vítrea (Tg). La Tg se mide normalmente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés differential scanning calorimetry). Un polímero con una Tg de 0°C o inferior, se considera en la presente invención que es “blando”. Un polímero con una Tg de 30°C o superior, se considera en la presente invención que es “duro”.

Cuando se miden las temperaturas de transición vítrea de algunos polímeros de múltiples etapas, se observa más de una Tg. Se considera que al menos una etapa tiene su propia Tg. La Tg observada para una etapa de un polímero de múltiples etapas puede ser la misma que la Tg característica del polímero que forma la etapa (es decir, la Tg que se observaría si el polímero que forma la etapa se formase y midiese aislado de las otras etapas). En algunos casos, la Tg observada para una etapa de un polímero de múltiples etapas puede ser diferente a la Tg característica del polímero que forma esa etapa, en tales casos, se considera que el polímero de esa etapa se ha mezclado con algo o con todo el polímero de una o más de las otras etapas.

En la presente invención, cuando se dice que un monómero tiene cierta Tg, quiere decir que el homopolímero formado a partir de ese monómero tiene esa Tg.

Según se usa en la presente invención, un “catión multivalente” es un catión con una carga de +2 o superior. Los cationes multivalentes son normalmente iones de metal multivalentes o iones alcalinotérreos. Un catión multivalente se considera en la presente invención que está presente en una composición, si está presente como un catión disuelto o si está presente como el catión de una o más sales no disueltas, o como una mezcla de las mismas. Tal sal no disuelta, puede tener un anión inorgánico o un anión orgánico.

Según se usa en la presente invención, el término “fosfato” se refiere a un anión que consiste en átomos de fósforo y oxígeno. Incluidos están ortofosfato (PO_4^{3-}), los polifosfatos ($\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{-(n+2)}$ en la que n es 2 o superior), y los

metafosfatos (aniones circulares con la fórmula P_nO_{3n-m} en la que n es 2 o superior). Un “fosfato alcalino” es una sal de un catión metálico alcalino con un anión fosfato. Los fosfatos alcalinos incluyen ortofosfatos de metal alcalino, polifosfatos de metal alcalino, y metafosfatos de metal alcalino. Los fosfatos alcalinos también incluyen sales neutralizadas parcialmente de ácidos de fosfato, que incluyen, por ejemplo, sales neutralizadas parcialmente de ácido ortofosfórico tal como, por ejemplo, mono dihidrógenofosfato de sodio e hidrógenofosfato de disodio.

Un compuesto se considera “soluble en agua” según la presente invención si la cantidad de ese compuesto que se puede disolver en agua a 20°C es 5 g o más de compuesto por 100 ml de agua. Un compuesto se considera “insoluble en agua” según la presente invención si la cantidad de ese compuesto que se puede disolver en agua a 20°C es 0,5 g o menos de compuesto por 100 ml de agua. Si la cantidad de un compuesto que se puede disolver en agua a 20°C está entre 0,5 g y 5 g por 100 ml de agua, ese compuesto se dice en la presente invención que es “parcialmente soluble en agua”.

Según se usa en la presente invención, cierto anión se dice que está presente en una composición en “cantidad equivalente” con respecto a cierto catión, cuando la cantidad de ese anión es la cantidad exacta necesaria para lograr neutralidad eléctrica con ese catión. Por ejemplo, si N moles de un anión específico que tiene carga de $-i$ está presente en una composición que también tiene M moles de un catión específico que tiene carga de $+j$, ese anión se dice en la presente invención que está presente en una cantidad equivalente con respecto a ese catión si N veces i es igual a M veces j. Cualquier cantidad de cierto anión que esté presente por encima de la cantidad equivalente con respecto a cierto catión, se dice en la presente invención que es la cantidad de ese anión en “exceso equivalente” por encima de ese catión.

Según se usa en la presente invención, cuando una relación de dos números se dice que es “X:1 o superior”, significa que la relación tiene el valor Y:1, en la que Y es igual o superior a X. Similarmente, cuando una relación de dos números se dice que es “W:1 o inferior”, significa que la relación tiene el valor Z:1, en la que Z es igual o inferior a W.

Según se usa en la presente invención, cuando se afirma que “la composición polimérica contiene poca o ninguna” sustancia, significa que la composición polimérica no contiene nada de esa sustancia, o si algo de esa sustancia está presente en esta composición, la cantidad de esa sustancia es 1% en peso o inferior, basado en el peso de la composición polimérica. Entre las realizaciones descritas en la presente invención que tienen “poca o ninguna” cantidad de cierta sustancia, se contemplan realizaciones en las que no hay nada de esa cierta sustancia.

La composición polimérica de la presente invención contiene un polímero de múltiples etapas. En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas se produce por polimerización en emulsión. En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas se produce por polimerización en emulsión acuosa. En la polimerización en emulsión acuosa, el agua forma el medio continuo en el que la polimerización tiene lugar. El agua puede o no estar mezclada, con uno o más compuestos adicionales que son miscibles con agua, o que se disuelven en agua. En algunas realizaciones, el medio continuo contiene 30% o más de agua; o 50% o más de agua; o 75% o más de agua; o 90% o más de agua, en peso basado en el peso del medio continuo.

La polimerización en emulsión implica la presencia de uno o más iniciadores. El iniciador es usualmente soluble en agua. El iniciador es un compuesto que forma uno o más radicales libres, que pueden iniciar un procedimiento de polimerización. Algunos iniciadores adecuados forman uno o más radicales libres cuando se calientan. Algunos iniciadores adecuados son oxidantes y forman uno o más radicales libres cuando se mezclan con uno o más reductores, o cuando se calientan, o una combinación de ambos. Algunos iniciadores adecuados forman uno o más radicales libres cuando se exponen a radicales tales como, por ejemplo, radiación ultravioleta o radiación mediante haz de electrones. Una combinación de iniciadores adecuados es también adecuada.

La polimerización en emulsión implica el uso de uno o más tensioactivos. En algunas realizaciones, el procedimiento en emulsión para producir polímero implica el uso de uno o más tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, carboxilatos, sulfosuccinatos, sulfonatos y sulfatos. En algunas realizaciones, no se usa tensioactivo carboxilato. Independientemente, en algunas realizaciones se usan uno o más tensioactivos aniónicos seleccionados de sulfosuccinatos, sulfonatos y sulfatos. En algunas realizaciones, cada tensioactivo se selecciona de sulfosuccinatos, sulfonatos y sulfatos. Cada tensioactivo aniónico está asociado con un catión. Los cationes adecuados incluyen, por ejemplo, amonio, catión de un metal alcalino, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usan uno o más tensioactivos de sulfonato. En algunas realizaciones, cada tensioactivo es un tensioactivo de sulfonato.

En el polímero de múltiples etapas de la presente invención, la primera etapa es un polímero blando. En algunas realizaciones, el polímero de primera etapa tiene una Tg de -10°C o inferior, o de -25°C o inferior, o de -40°C o inferior. En algunas realizaciones, la Tg del polímero de primera etapa es de -150°C o superior, o de -100°C o superior. El polímero de múltiples etapas contiene al menos un polímero de subsiguiente etapa que es duro. En algunas realizaciones, ese polímero duro tiene una Tg de 50°C o superior, o de 90°C o superior. En algunas realizaciones, la Tg de ese polímero duro es de 250°C o inferior, o de 200°C o inferior.

En algunas realizaciones, la etapa final del polímero de múltiples etapas es un polímero duro.

En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas se produce por polimerización en emulsión para formar un látex. En dichas realizaciones, el látex tiene un tamaño medio de partículas de 50 nm o superior, o de 100 nm o superior. Independientemente, en dichas realizaciones el látex tiene un tamaño medio de partículas inferior a 1 micrómetro, o inferior a 800 nm, o inferior a 600 nm. .

5 Por ejemplo, entre las realizaciones en las que el polímero de múltiples etapas se produce por polimerización en emulsión, hay algunas realizaciones en las que la primera etapa forma un látex polimérico, y luego la mayoría o todas de cada una de las etapas subsiguientes se forman sobre, o dentro de, las partículas formadas por la etapa anterior. En alguna de tales realizaciones, la mayoría o todas de cada una de las etapas subsiguientes se forman mayormente sobre la superficie de las partículas restantes de la etapa anterior. En tales realizaciones, se considera
10 que cada etapa subsiguiente forma una envoltura parcial o completa alrededor de cada partícula restante de la etapa anterior, y el polímero de múltiples etapas resultante se conoce en la presente invención como un polímero de "núcleo/envoltura".

En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de uno o más dienos sustituidos o insustituidos, uno o más estirenos sustituidos o insustituidos, uno o más monómeros de (met)acrilato sustituidos o
15 insustituidos, ácido (met)acrílico, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de uno o más monómeros de (met)acrilato que tienen una Tg de 0°C o inferior. En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de uno o más de etil acrilato, butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, en la primera etapa, la cantidad total de monómeros de (met)acrilato que tienen una Tg de 0°C o inferior, en peso basado en el peso de la primera etapa es 50% o superior,
20 o 75% o superior, o 90% o superior.

En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de uno o más monómeros multifuncionales. Cuando un monómero multifuncional está presente en la primera etapa, la cantidad de monómero multifuncional puede ser, en peso basado en el peso de la primera etapa, 0,01% o superior, o 0,03% o superior, o
25 0,1% o superior, o 0,3% o superior. Cuando un monómero multifuncional está presente en la primera etapa, la cantidad de monómero multifuncional puede ser, en peso basado en el peso de la primera etapa, 5% o inferior, o 2% o inferior.

En algunas realizaciones, no se usa ningún monómero multifuncional en la primera etapa.

En algunas realizaciones, no se usa ningún monómero de dieno en la primera etapa. En algunas realizaciones, uno o más monómeros de dieno están presentes en la primera etapa. Monómeros de dieno adecuados incluyen, por
30 ejemplo, butadieno e isopreno. En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de butadieno. En algunas realizaciones, la cantidad de unidades polimerizadas de monómero de dieno en la primera etapa es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 2% o superior, o 5% o superior, o 10% o superior, o 20% o superior, o 50% o superior, o 75% o superior. En algunas realizaciones, la cantidad de unidades polimerizadas de monómero de dieno en la primera etapa es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 100% o inferior, o 98%
35 o inferior, o 90% o inferior.

En algunas realizaciones, no se usa ningún monómero de estireno o monómero de estireno sustituido en la primera etapa. En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de estireno, estireno sustituido, o una mezcla de los mismos. Los estirenos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, alfa-alkil estireno, tal como,
40 por ejemplo, alfa-metil estireno. En algunas realizaciones, la cantidad total de unidades polimerizadas de estireno y estirenos sustituidos en la primera etapa es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 1% o superior, o 2% o superior, o 5% o superior, o 10% o superior. En algunas realizaciones, la cantidad total de unidades polimerizadas de estireno y estirenos sustituidos en la primera etapa es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 80% o inferior, o 50% o inferior, o 25% o inferior, o 10% o inferior, o 5% o inferior.

En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de uno o más monómeros de dieno y unidades polimerizadas de uno o más monómeros de estireno o monómeros de estireno sustituidos. En algunas de
45 tales realizaciones, la cantidad total de unidades polimerizadas de monómero de dieno, y de monómero de estireno o de monómero de estireno sustituido es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 5% o superior, o 10% o superior, o 20% o superior, o 50% o superior, o 75% o superior, o 90% o superior. En algunas de dichas realizaciones, la cantidad de unidades polimerizadas de monómero de dieno y de monómero de estireno o
50 monómero de estireno sustituido es, en peso basado en el peso de la primera etapa, 100% o inferior, o 98% o inferior, o 95% o inferior.

En algunas realizaciones, la primera etapa contiene unidades polimerizadas de un monómero con grupo funcional ácido en una cantidad, en peso basado en el peso de la primera etapa, de 3% o inferior, o 2% o inferior, o 1% o inferior, o 0,5% o inferior, o ninguna.

55 En algunas realizaciones, la etapa final contiene unidades polimerizadas de uno o más de estireno, uno o más estirenos sustituidos, uno o más monómeros de (met)acrilato, y ácido (met)acrílico. En algunas realizaciones, la etapa final contiene unidades polimerizadas de uno o más de estireno, alfa-metil estireno, metacrilato de metilo, y acrilato de butilo. En algunas realizaciones, en la etapa final, la cantidad de unidades polimerizadas de monómeros

con una Tg de 80°C o superior es, en peso basado en el peso de la etapa final, 50% o superior, o 75% o superior, o 90% o superior, o 100%.

5 En algunas realizaciones, la etapa final de unidades polimerizadas de monómero con grupo funcional ácido en la cantidad, en peso basado en el peso de la etapa final, de 3% o inferior, o 2% o inferior, o 1% o inferior, o 0,5% o inferior, o ninguna.

En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas contiene unidades polimerizadas de monómero con grupo funcional ácido en la cantidad, en peso basado en el peso del polímero de múltiples etapas, de 3% o inferior, o 2% o inferior, o 1% o inferior, o 0,5% o inferior, o ninguna.

10 En algunas realizaciones, la relación ponderal de la primera etapa a la etapa final es 0,1:1 o superior, o 0,2:1 o superior, o 0,4:1 o superior, o 1:1 o superior, o 1,5:1 o superior, o 3:1 o superior, o 4:1 o superior. Independientemente, en algunas realizaciones, la relación ponderal de la primera etapa a la etapa final es 50:1 o inferior, o 25:1 o inferior, o 20:1 o inferior.

15 En algunas realizaciones, la cantidad de la suma de todas las etapas intermedias, en peso basado en el peso total del polímero de múltiples etapas, es 0%, o 0% o superior, o 1% o superior, o 2% o superior, o 5% o superior, o 10% o superior. Independientemente, en algunas realizaciones, la cantidad de la suma de todas las etapas intermedias, en peso basado en el peso total del polímero de múltiples etapas es, 60% o inferior, o 40% o inferior, o 20% o inferior.

20 La composición de la presente invención contiene una o más sales de fosfato de un catión multivalente. Cationes multivalentes adecuados incluyen, por ejemplo, cationes metálicos multivalentes y cationes alcalinotérreos. Los cationes multivalentes adecuados incluyen, por ejemplo, aluminio (+3), calcio (+2), cobalto (+2), cobre (+2), hierro (+2), magnesio (+2), cinc (+2), y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se usa calcio (+2), magnesio (+2), o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, cada catión multivalente que está presente es calcio (+2) o magnesio (+2) o una mezcla de los mismos.

25 La cantidad de catión multivalente en la composición de la presente invención no es crítica. La cantidad de catión multivalente puede variar ampliamente entre las realizaciones de la presente invención. En algunas realizaciones, la cantidad de catión polivalente es, en peso basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, 10 ppm o superior, o 30 ppm o superior, o 100 ppm o superior. Independientemente, en algunas realizaciones, la cantidad de catión polivalente es, en peso basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, 3% o inferior, o 1% o inferior, o 0,3% o inferior.

30 En algunas realizaciones, se seleccionan uno o más cationes multivalentes para que tengan la característica de que la sal de ortofosfato de ese catión multivalente sea insoluble en agua, y que la sal de cloruro de ese catión multivalente sea soluble en agua.

35 Dentro de la sal de fosfato de un catión multivalente, el anión es uno o más ortofosfatos, uno o más pirofosfatos, uno o más metafosfatos, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el anión de la sal de fosfato de un catión multivalente es ortofosfato. En algunas realizaciones, no está presente ningún otro anión fosfato que no sea ortofosfato.

En algunas realizaciones, la sal de fosfato de un catión multivalente es insoluble en agua.

40 La cantidad de sal de fosfato de un catión multivalente no es crucial para la práctica de la presente invención. En algunas realizaciones, la relación en moles de la cantidad de ión fosfato presente en forma de sal de fosfato de un catión multivalente, con respecto a la cantidad de ión fosfato necesaria para lograr neutralidad eléctrica con ese catión multivalente es 0,75:1 o superior, o 0,85:1 o superior, o 0,9:1 o superior, o 0,95:1 o superior, o 0,99:1 o superior. Independientemente, en algunas realizaciones, esa misma relación es 1,25 o inferior, o 1,15 o inferior, o 1,1 o inferior, o 1,05 o inferior, o 1,01 o inferior.

45 También, la cantidad de sal de fosfato presente en la composición se puede caracterizar por el peso del fósforo elemental que está presente en los iones fosfato de la sal, expresados en partes por millón ("ppm") o en porcentaje, basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas.

50 En algunas realizaciones, la cantidad de sal de fosfato de un catión multivalente, caracterizada por el peso del fósforo basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, es 10 ppm o superior, o 30 ppm o superior, o 100 ppm o superior. Independientemente, en algunas realizaciones la cantidad de sal de fosfato de un catión multivalente, caracterizada por el peso del fósforo basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, es 3% o inferior, o 1% o inferior, o 0,3% o inferior, o 0,1% o inferior.

55 En algunas realizaciones, la mayor parte o todo el catión multivalente presente en la composición está en forma de una sal de fosfato insoluble en agua. En algunas realizaciones, la cantidad en moles de catión multivalente presente en forma de una sal de fosfato insoluble en agua es, basada en el peso total en moles de catión multivalente presente en la composición, 80% o superior, o 90% o superior, o 95% o superior, o 98% o superior, o 100%.

La presente composición contiene uno o más fosfatos alcalinos. En algunas realizaciones, se usa uno o más fosfatos alcalinos que sean solubles en agua. Los fosfatos alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, sodio, potasio, y mezclas de los mismos. La cantidad de fosfatos alcalinos, caracterizada por el peso de fósforo, basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, es 100 ppm o superior, o 300 ppm o superior. Independientemente, la cantidad de fosfatos alcalinos caracterizada de esa manera, es 1% o inferior, o 0,5% o inferior, o 0,25% o inferior, o 0,1% o inferior.

En algunas realizaciones de la presente invención, se proporciona un polímero de múltiples etapas como se describió antes en forma de un látex. En algunas realizaciones, puede ser deseable convertir el polímero de múltiples etapas en una forma sólida, tal como pellets o polvo. Un método útil para separar el polímero del látex es por coagulación.

Un método para coagular el polímero en un látex es mediante la adición de una sal. El látex se puede poner en contacto con una sal mediante cualquier método. Por ejemplo, se puede añadir una sal sólida o una disolución de una sal al látex. En otro ejemplo, se puede añadir látex a una disolución de una sal. También se pueden usar otros métodos que incluyen, por ejemplo, introducir látex y disolución salina en una corriente fluida.

Aunque la presente invención no está limitada por ninguna teoría, se contempla que algunos látex se estabilicen mediante la presencia de tensioactivo aniónico. Se contempla que el tensioactivo aniónico se absorba en la superficie de cada partícula polimérica en el látex; que una doble capa eléctrica se establezca alrededor de cada partícula de látex; y que el látex se estabilice mediante repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas de las diversas partículas. Es decir, cuando un movimiento browniano aproxima las dos partículas de látex, la repulsión electrostática de las dobles capas eléctricas evita que las dos partículas de látex se aproximen entre sí. Se contempla que, cuando se añade sal soluble a tal látex, la presencia de los iones de la sal comprima la doble capa eléctrica de cada partícula, permitiendo que las partículas de látex puedan aproximarse más entre sí. Cuando la concentración de sal es lo suficientemente alta, se contempla que las partículas de látex puedan colisionar y aglomerarse, coagulando así el polímero. En dicho procedimiento de coagulación, se sabe que las sales con cationes monovalentes son ineficientes, puesto que requieren concentraciones extremadamente altas para causar coagulación. Para que el procedimiento de coagulación tenga utilidad práctica, la coagulación se realiza usando una o más sales con un catión multivalente. El anión se selecciona normalmente de manera que la sal que se usa para la coagulación sea soluble en agua.

En algunas realizaciones, la coagulación se realiza usando una sal que tiene anión cloruro. Independientemente, en algunas realizaciones, la coagulación se realiza usando una sal, cuyo catión es calcio (+2), magnesio (+2), o una mezcla de los mismos.

En algunas realizaciones, el látex coagulado existe en forma de partículas grandes (diámetro medio superior a 1 micrómetro) que permanecen suspendidas en agua en tanto se aplique agitación vigorosa, pero que se asienta en el fondo del depósito si se detiene la agitación. Dicha forma se conoce en la presente invención como "suspensión".

En algunas realizaciones, el polímero coagulado se separa de la suspensión, por ejemplo, mediante filtración (que incluye, por ejemplo, filtración por gravedad y/o filtración por vacío) o mediante centrifugación o una combinación de las mismas.

El polímero coagulado se lava opcionalmente con agua una o más veces. El polímero coagulado es una estructura compleja, y se sabe que el agua no puede ponerse en contacto fácilmente con cada porción del polímero coagulado. Consecuentemente, aunque la presente invención no está limitada por ninguna teoría específica, se considera que el lavado de polímero coagulado es un procedimiento ineficiente. Por tanto, se espera que cualquier procedimiento de lavado que sea práctico de realizar deje detrás una cantidad significativa de catión multivalente.

En algunas realizaciones, subsiguiente a cualquier etapa o etapas de lavado realizadas, el polímero coagulado se trata con un fosfato alcalino. Por ejemplo, se puede pulverizar una disolución acuosa de fosfato alcalino sobre el polímero coagulado. En otro ejemplo, el polímero coagulado se puede colocar en un depósito que contiene una disolución acuosa de fosfato alcalino, opcionalmente con agitación, seguido de separación del polímero coagulado de la disolución acuosa, posiblemente, por ejemplo, mediante filtración.

En algunas realizaciones, toda o la mayor parte del agua que permanece en el polímero coagulado se separa del polímero coagulado mediante una o más de las siguientes operaciones: filtración (que incluye, por ejemplo, filtración por vacío), centrifugación, y/o secado (tal como, por ejemplo, en un horno o en un secador de lecho fluidizado).

Una composición polimérica de la presente invención puede estar en forma seca. Una composición polimérica se considera seca en la presente invención, si contiene agua en una cantidad de 1% o inferior, o 0,5% o inferior, en peso basado en el peso de la composición polimérica.

En algunas realizaciones, el método para tratar el polímero coagulado con fosfato alcalino se selecciona con el propósito de controlar, la cantidad de ión fosfato retenido en la composición polimérica en forma seca de la presente invención. En algunas realizaciones, la cantidad de ión fosfato retenido en la composición polimérica en forma seca de la presente invención, está en exceso equivalente por encima de la cantidad de catión multivalente presente en la

- composición polimérica de la presente invención. En algunas realizaciones, la cantidad de ión fosfato retenido en la composición polimérica en forma seca de la presente invención, que está en exceso por encima de la cantidad de catión multivalente presente en la composición polimérica de la presente invención es, en peso de fósforo, basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, 100 ppm o superior, o 300 ppm o superior.
- 5 Independientemente, en algunas realizaciones, la cantidad de ión fosfato retenido en la composición polimérica en forma seca de la presente invención, que está en exceso por encima de la cantidad de catión multivalente presente en la composición polimérica de la presente invención es, en peso de fósforo, basado en el peso en seco del polímero de múltiples etapas, es 1% o inferior, o 0,5% o inferior, o 0,25% o inferior, o 0,1% o inferior.
- 10 En algunas realizaciones, la forma seca de la composición polimérica de la presente invención es en polvo, con un diámetro medio de partículas de 1 micrómetro a 1mm. Entre las realizaciones en las que el polímero de múltiples etapas está en forma de látex antes de ser separado del agua del látex y secado para formar un polvo, se contempla que bajo las circunstancias correctas (tales como, por ejemplo, mezclar en fundido la composición polimérica con ciertas resinas de matriz) las partículas en polvo se rompan, permitiendo que las partículas de látex originales se distribuyan individualmente. En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas, incluso cuando está en forma
- 15 de polvo seco, se dice que tiene el "tamaño de partículas" que es el tamaño de partículas de las partículas de látex.
- En algunas realizaciones, se pueden añadir uno o más coadyuvantes de fluidez al polímero de múltiples etapas de la presente invención. Un coadyuvante de fluidez es un material duro en forma de polvo (con un diámetro medio de partículas de 1 micrómetro a 1 mm). El material del coadyuvante de fluidez puede ser un polímero duro (Tg de 80°C o superior, o 95°C o superior) o puede ser un mineral (tal como, por ejemplo, sílice).
- 20 En algunas realizaciones, se pueden añadir uno o más estabilizantes al polímero de múltiples etapas de la presente invención. Algunos estabilizantes adecuados son, por ejemplo, antioxidantes. Algunos antioxidantes adecuados son, por ejemplo, agentes depuradores de radicales, descomponedores de peróxido, desactivadores de metal, y mezclas de los mismos. Algunos agentes depuradores de radicales adecuados son, por ejemplo, fenoles impedidos, aminas aromáticas secundarias, aminas impedidas, hidroxilaminas, benzofuranonas, y mezclas de los mismos. Algunos
- 25 descomponedores de peróxido adecuados incluyen, por ejemplo, sulfuros orgánicos (tales como, por ejemplo, compuestos de sulfuro divalente), ésteres del ácido fosfórico (H_3PO_3), hidroxilaminas, y mezclas de los mismos. Algunos desactivadores de metal adecuados incluyen, por ejemplo, agentes quelatantes tales como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético.
- Los estabilizantes de fenol impedido son compuestos que contienen un anillo aromático, que tiene un grupo hidroxilo unido a al menos un átomo de carbono del anillo aromático y que tiene también, un grupo alquilo voluminoso unido a al menos uno de los átomos de carbono del anillo aromático adyacente al átomo de carbono al que está unido el grupo hidroxilo. Los grupos alquilo voluminosos son secundarios o terciarios y tienen 3 o más átomos de carbono. Algunos estabilizantes de fenol impedido adecuados tienen, por ejemplo, un grupo butilo terciario unido a cada átomo de carbono del anillo aromático adyacente al átomo de carbono al que está unido el grupo hidroxilo.
- 30 Los estabilizantes de sulfuro orgánico, por ejemplo, estabilizantes de sulfuro divalente (es decir, compuestos estabilizantes en los que exactamente dos grupos orgánicos están unidos a un átomo de azufre). Algunos estabilizantes de sulfuro divalente adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido tiodipropiónico.
- En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene uno o más estabilizantes de fenol impedido. En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene uno o más
- 40 estabilizantes de fenol impedido y uno o más descomponedores de peróxido.
- En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene poco o ningún desactivador de metal. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene poco o ningún estabilizante de azufre divalente. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene poco o ningún estabilizante de fósforo trivalente. En
- 45 algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención contiene poco o ningún descomponedor de peróxido. En algunas realizaciones, el único compuesto antioxidante en la composición polimérica de la presente invención es uno o más estabilizantes de fenol impedido.
- En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención se produce con el propósito de tomar la composición polimérica de la presente invención tras su preparación y mezclarla posteriormente con una o más
- 50 resinas de matriz. En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de policarbonato. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de poliéster. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de policarbonato y poco o nada de poliéster.
- 55 Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de resina de matriz. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de polímero que no forme parte del polímero de múltiples etapas de la presente invención.

Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de compuesto de organofósforo. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de fosfato trisódico. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de tensiactivo de fosfato. En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de compuesto de fósforo que no sea fosfato. En algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de compuesto de fósforo que no sea una sal de fosfato de un catión multivalente o un fosfato alcalino. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de cera. Independientemente, en algunas realizaciones, la composición polimérica de la presente invención, antes de mezclarla con una resina de matriz, contiene poco o nada de colorante.

En algunas realizaciones, una o más composiciones poliméricas de la presente invención se mezclan con una resina de matriz. Una resina de matriz es un polímero que tiene una composición diferente a la del polímero de múltiples etapas de la presente invención. En algunas realizaciones, la relación ponderal de la resina de matriz con respecto al polímero de múltiples etapas de la presente invención es 1:1 o superior, o 1,5:1 o superior, o 2,3:1 o superior, o 4:1 o superior, o 9:1 o superior, o 19:1 o superior, o 49:1 o superior, o 99:1 o superior.

Algunos ejemplos de resinas de matriz adecuadas incluyen, por ejemplo, poliolefinas poliestireno, copolímeros de estireno, poli(cloruro de vinilo), y polímeros relacionados, poli(acetato de vinilo), y polímeros relacionados, polímeros acrílicos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, polimaidas y polímeros relacionados, otros polímeros y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, la resina de matriz incluye uno o más policarbonatos. Un policarbonato es un polímero con múltiples unidades con enlaces de carbonato en la cadena polimérica principal. Una unidad con enlace de carbonato tiene la fórmula de la estructura I:



Un policarbonato tiene unidades repetidas con la forma de la estructura Ia:

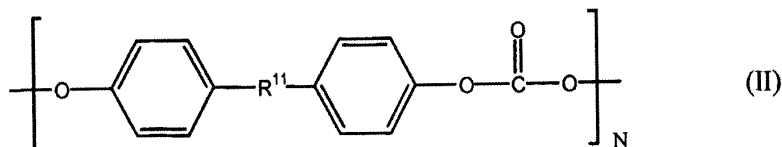


Un policarbonato que tiene unidades repetidas con la forma de la estructura Ia, se dice en la presente invención que está "basado en" el diol mostrado en la estructura Ib:



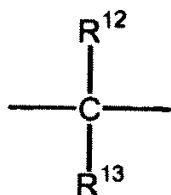
El diol en la estructura Ib, se dice en la presente invención que es un "monómero" del policarbonato que tiene la estructura Ia, y la unidad repetida de estructura de policarbonato Ia, se dice que es una unidad polimerizada del diol en la estructura Ib.

Por ejemplo, algunos policarbonatos adecuados son los que tienen la estructura II:



en la que R^{11} es un grupo orgánico. Los grupos R^{11} en las unidades repetidas pueden ser los mismos o diferentes entre sí.

En algunos policarbonatos adecuados, R_{11} tiene la estructura III:

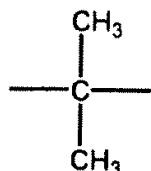


(III)

- Algunos R^{12} y R^{13} adecuados son, por ejemplo, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, fenilo, haloalquilo, o isocianato. También adecuadas son las estructuras en las que R^{12} y R^{13} se juntan para formar un ciclo tal como, por ejemplo, ciclopentadienilo, o ciclohexilo. También son adecuadas, por ejemplo, las versiones sustitutas de cualquiera de los anteriores ejemplos de R^{12} y R^{13} . También son adecuadas, por ejemplo, estructuras II en las que uno o más átomos de hidrógeno en uno o ambos anillos aromáticos mostrados en la estructura II es sustituido, por ejemplo, por un grupo alquilo o un halógeno.

- Los policarbonatos adecuados incluyen, por ejemplo, homopolímeros con la estructura II en los que cada unidad polimerizada como se muestra dentro de los corchetes en la estructura II es la misma. Los policarbonatos adecuados también incluyen, por ejemplo, copolímeros con las estructuras mostradas en la fórmula II, en los que diferentes unidades polimerizadas tienen diferentes grupos R^{11} entre sí y/o diferentes sustituyentes en los anillos aromáticos mostrados en la estructura II. Las mezclas de policarbonatos adecuados también son adecuadas.

Un policarbonato adecuado tiene, por ejemplo, R^{11} con la estructura IV:

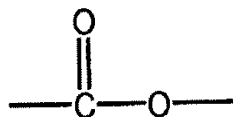


(IV)

- El policarbonato que tiene al menos algunas unidades repetidas de estructuras II y IV, se dice en la presente invención que está basado en bisfenol-A ("BPA", del inglés bisphenol-A). Los policarbonatos adecuados incluyen, por ejemplo, homopolímeros de unidades polimerizadas de BPA, y también copolímeros que incluyen unidades polimerizadas de BPA junto con una o más unidades polimerizadas. En algunas realizaciones, se usa un homopolímero de unidades polimerizadas de BPA.
- Algunos policarbonatos adecuados incluyen, por ejemplo, homopolímero o copolímero de espirobiindato de bisfenol (SBI, del inglés spirobiindate bisphenol).

En algunas realizaciones, se usan uno o más policarbonatos que tienen un Mw de 10.000 o superior, o 20.000 o superior, o 30.000 o superior. Independientemente, en algunas realizaciones se usan uno o más policarbonatos que tienen un Mw de 150.000 o inferior, o 100.000 o inferior, o 75.000 o inferior.

- Independientemente, en algunas realizaciones, la resina de matriz contiene uno o más poliésteres. Según se usa en la presente invención, un poliéster no es un policarbonato, y un poliéster tiene múltiples grupos con enlace éster en la cadena polimérica principal. Un grupo con enlace éster tiene la estructura IV:



(IV)

- En la estructura IV, el átomo de carbono mostrado se une exactamente a dos átomos de hidrógeno. Un poliéster es a menudo el producto de la reacción de uno o más polioles (un compuesto con dos o más grupos hidroxilo) con un poliácido (un anhídrido o un compuesto con dos o más grupos carboxilo). Por ejemplo, algunos poliésteres adecuados son poliésteres lineales, que son el producto de la reacción de dioles (compuestos que tienen exactamente dos grupos hidroxilo en cada molécula) con diácidos (compuestos que tienen exactamente dos grupos carboxilo en cada molécula e incluyen anhídridos). También son adecuados los poliésteres en los que uno o más polioles, o uno o más poliácidos, tienen un doble enlace carbono-carbono o algún otro grupo funcional que pueda causar ramificación de cadena.

Algunos poliésteres adecuados se producen de uno o más alcanos dioles. Los alcanos dioles adecuados incluyen, por ejemplo, dioles de cicloalcanos y alfa, omega dioles de alcanos lineales. Algunos alcanos dioles adecuados son, por

ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, y 1,4-butanodiol. Un diol adecuado de un cicloalcano es, por ejemplo, ciclohexanodimetanol. Son adecuadas las mezclas de dioles adecuados. Independientemente, algunos poliésteres adecuados se producen de uno o más diácidos. Algunos diácidos adecuados incluyen, por ejemplo, diácidos aromáticos. Algunos diácidos aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, y ácido 2,6-naftalen-dicarboxílico. Son adecuadas las mezclas de diácidos adecuados.

Algunos poliésteres adecuados son, por ejemplo, polietilen tereftalato (PET) y polibutilen tereftalato (PBT), y mezclas de los mismos.

Algunas resinas de matriz adecuadas incluyen, por ejemplo, copolímeros de monómeros poliéster y monómeros de policarbonato. Por ejemplo, algunos de tales copolímeros se producen de dos o más dioles y opcionalmente, de uno o más diácidos, y tales copolímeros contienen, tanto grupos con enlace carbonato como grupos con enlace éster, en la cadena polimérica principal. Algunas resinas de matriz adecuadas incluyen, por ejemplo, dichos polímeros de BPA con uno o más otros dioles y opcionalmente, con uno o más diácidos.

Algunos poliésteres adecuados son polímeros cristalinos.

Algunas resinas de matriz incluyen, por ejemplo, mezclas de polímeros. Algunas mezclas de polímeros incluyen, por ejemplo, mezclas de uno o más policarbonatos con una o más resinas de estireno. Las resinas de estireno incluyen, por ejemplo, poliestireno y copolímeros de estireno con otros monómeros. Las mezclas de copolímeros de estireno con otros monómeros incluyen por ejemplo, resinas de acrilonitrilo/butadieno/estireno ("ABS").

Algunas mezclas de polímeros adecuadas incluyen, por ejemplo, mezclas de uno o más policarbonatos con uno o más poliésteres. En algunas realizaciones, se usa una resina de matriz que es una mezcla de uno o más policarbonatos, con una o más resinas de poliéster. En algunas de dichas mezclas, el policarbonato contiene una o más resinas basadas en BPA. En algunas realizaciones, el poliéster contiene PET o PBT o una mezcla de los mismos.

Una resina de matriz adecuada es policarbonato que no se mezcla con ninguna otra resina de matriz.

En algunas realizaciones de la presente invención, se mezclan uno o más polímeros de múltiples etapas con resina de matriz. En algunas realizaciones de la presente invención, el polímero de múltiples etapas se proporciona en forma sólida tal como, por ejemplo, pellets o polvo, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones de la presente invención, la resina de matriz se proporciona en forma sólida tal como, por ejemplo, pellets o polvo, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas sólido se mezcla con resina de matriz sólida, o bien a temperatura ambiente (20°C) o bien a temperatura elevada tal como, por ejemplo, 30°C a 90°C. En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas sólido se mezcla con resina de matriz fundida, por ejemplo, en una extrusora o en otro mezclador para material fundido.

En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas sólido se mezcla con resina de matriz sólida, y a continuación la mezcla de sólidos se calienta suficientemente para fundir la resina de matriz, para luego proceder al mezclamiento de la mezcla, por ejemplo, en una extrusora o en otro dispositivo procesador de material fundido. La mezcla fundida se puede o no enfriar y después volver a fundir. La mezcla se puede usar para formar un artículo útil, por ejemplo, mediante soplado de película, extrusión de perfil, moldeo, otros métodos o una combinación de los mismos. Los métodos de moldeo, incluyen, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, otros métodos de moldeo y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el polímero de múltiples etapas funciona como un modificador de impacto para la resina de matriz con la que se mezcla. Es decir, en dichas realizaciones, después de que el polímero de múltiples etapas y la resina de matriz se mezclen, fundan y formen un artículo sólido, la resistencia al impacto de ese artículo será mejor que la del mismo artículo sólido fabricado con la resina de matriz que no se ha mezclado con polímero de múltiples etapas.

En algunas realizaciones que implican polímero de múltiples etapas en forma de látex, después de que el polímero de múltiples etapas y la resina de matriz se mezclen y fundan, el polímero de múltiples etapas está en forma de partículas de látex individuales distribuidas por todo el volumen de la resina de matriz.

La mezcla del polímero de múltiples etapas y la resina de matriz puede contener otros materiales, tales como, por ejemplo, materiales residuales del procedimiento de fabricación del polímero de múltiples etapas y/o resina de matriz. Tales materiales residuales incluyen, por ejemplo, iniciador, tensioactivo, agente de transferencia de cadena, monómero, otros materiales, productos de reacción no poliméricos (incluyendo fragmentos) de los mismos, y mezcla de los mismos.

La mezcla del polímero de múltiples etapas y la resina de matriz puede contener otros materiales, tales como, por ejemplo, materiales que se añaden a la resina de matriz como parte del procedimiento de fabricación de la resina de matriz. Por ejemplo, algunas resinas de matriz incluyen agentes nucleantes para promover la rápida cristalización de la resina de matriz durante el enfriamiento del estado fundido. Es común, por ejemplo, que algunos poliésteres contengan uno o más agentes nucleantes.

- La mezcla del polímero de múltiples etapas y la resina de matriz, puede contener uno o más materiales adicionales que se añaden a la mezcla. Se puede añadir uno cualquiera o más, de dichos materiales adicionales al polímero de múltiples etapas o a la resina de matriz, o a otros materiales adicionales antes de la formación de la mezcla final de todos los materiales. Cada uno de los materiales adicionales (si se usa alguno) se puede añadir (solo o en combinación con otros y/o en combinación con el polímero de múltiples etapas) a una resina de matriz, cuando la resina de matriz está en forma sólida o en forma fundida. Algunos materiales adicionales adecuados son, por ejemplo, tintes, colorantes, pigmentos, negro de carbono, cargas, fibras, lubricantes (tales como, cera montana), retardantes de llamas (tales como, por ejemplo, boratos, trióxido de antimonio, o molibdatos), modificadores de impacto, que no son polímero de múltiples etapas de la presente invención, o mezclas de los mismos.
- En algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas contiene uno o más estabilizantes de fenol impedido. En algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas contiene uno o más estabilizantes de fenol impedido y uno o más descomponedores de peróxido.
- En algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene desactivadores de metal. Independientemente, en algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene estabilizante de azufre divalente. Independientemente, en algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene estabilizante de fósforo trivalente. En algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene descomponedores de peróxido. En algunas realizaciones, el único compuesto antioxidante en la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas es uno o más estabilizantes de fenol impedido.
- Independientemente, en algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene policloruro de vinilo ni policloruro de vinilo clorado. Independientemente, en algunas realizaciones, la mezcla de resina de matriz y de polímero de múltiples etapas no contiene polióxido de metileno (también conocido como poliacetel).
- Se ha de entender que para los propósitos de la presente especificación y reivindicaciones, cada operación descrita en la presente invención se realiza a 25°C, a menos de que se indique lo contrario.

Ejemplos

Preparación del látex polimérico de múltiples etapas

- Se cargaron 5 partes de un emulsionante de difenil óxido sulfonato en 2688 partes de agua desionizada y 4,9 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio en un autoclave de acero inoxidable provisto de un agitador y varios puertos de entrada y el contenido se llevó a un pH de 4.
- El autoclave se evacuó y se añadieron 2297 partes de butadieno, 96,8 partes de estireno, 12 partes de hidroperóxido de cumeno, y 24,6 partes de divinil benceno y el contenido se hizo reaccionar a 70°C durante 9 horas. También se añadieron 36,9 partes adicionales de emulsionante. Al final del período de reacción no se observó posterior caída de presión, y se purgó la presión residual.
- Se añadieron 272 partes de estireno seguido de 0,544 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio disuelto en 416 partes de agua desionizada y 1,088 partes de hidroperóxido de cumeno, a 4000 partes de un látex de caucho con aproximadamente 48% de sólidos, según se preparó antes. Una hora después de terminar la reacción exotérmica, se añadieron y se hicieron reaccionar por completo 280 partes de metacrilato de metilo, 2,816 partes de dimetacrilato de butileno, 0,28 partes de formaldehído sulfoxilato de sodio disuelto en 80 partes de agua desionizada, y 0,560 partes de hidroperóxido de cumeno. El látex polimérico de múltiples etapas resultante tenía aproximadamente 49% de sólidos.
- Este látex se trató con una emulsión al 10% de sólidos de octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato (un estabilizante de fenol impedido). A continuación, el látex se diluyó con agua a 30% de sólidos en preparación para la etapa de coagulación. Después, el látex se coaguló añadiendo y mezclando bien 750 gramos del látex al 30% de sólidos durante 1 minuto a 750 gramos de una disolución coagulante al 0,5% (en peso) en agua a 75°C. La suspensión así formada se calentó a 98°C, durante un período de una hora. La suspensión se filtró con un embudo Buchner para crear una torta húmeda de 45% de sólidos, denominada en la presente invención "torta húmeda IM".
- La torta húmeda se secó mediante un horno de vacío mantenido a 30°C durante 24 horas para formar un polvo, denominado en la presente invención "polvo IM".
- #### Resina de matriz y mezclado con polímero de múltiples etapas
- El polvo IM se mezcló en seco con polvo de policarbonato a un nivel de uso de 5% en peso de polvo IM, basado en la mezcla total. Si se usaron estabilizantes adicionales, aparte de los ya presentes como parte del polvo IM, éstos se mezclaron en seco antes de la extrusión de pellets.

Se formó un compuesto con la mezcla seca de polvo IM y policarbonato, usando una extrusora de doble husillo de Werner-Pfleiderer. El tamaño de husillo usado fue de 30 mm. Las RPM usadas fueron 350 RPM. La velocidad de alimentación fue 13,6 kg/h. El perfil de temperatura de las 8 zonas fue 130°C, -250°C, -270°C, -300°C, -300°C, -300°C, -300°C, -285°C. El material extrudido se alimentó a través de un baño de agua y luego se cortó en pellets.

5 Ensayos realizados sobre los pellets

Envejecimiento por calor

Los pellets se colocaron en un horno de convección por aire forzado, mantenido a 120°C con una duración de 100 horas. Tras retirar los pellets del horno, se evaluaron para determinar su color. El color de las muestras de pellets se observó a simple vista y se registró, y también se midió el índice de amarillamiento (YI, del inglés yellow index) usando normas publicadas por la American Society for Testing and Materials ("ASTM"), número de norma D6290-5. También, se evaluó el índice de fluidez en masa fundida usando ASTM D1238-04C usando un peso de 1,2 kg.

Análisis químico

Las composiciones químicas de las muestras se pueden analizar mediante métodos utilizados normalmente. Por ejemplo, la cantidad de calcio y fósforo se puede analizar individualmente, usando espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente y cromatografía iónica.

Moldeo por inyección

Los pellets se moldearon en placas de 51 x 76 x 3,2 mm usando una máquina de moldeo por inyección de 13,6 toneladas métricas (15 toneladas). La temperatura del material fundido se mantuvo a 300°C en el cilindro de la máquina de moldeo por inyección.

20 Resistencia al impacto

Ensayo de impacto 1: se mezclaron 20 partes en peso de polvo IM con 80 partes en peso de una mezcla de policarbonato y PBT. A continuación, se procedió a mezclar, extrudir y moldear por inyección la mezcla según se describe en ASTM D3641-02 y luego se entalló para crear una entalla de 3,175 mm. El ensayo de impacto se realizó según ASTM D256.

25 Ensayo de impacto 2: se mezclaron 4 partes en peso de polvo IM con 96 partes en peso de una mezcla de policarbonato y resina ABS. A continuación, se procedió a mezclar, extrudir y moldear por inyección la mezcla según se describe en ASTM D3641-02 y luego se entalló para crear una entalla de 3,175 mm. El ensayo de impacto se realizó según ASTM D256.

Ejemplo comparativo C1: secado por pulverización

30 Se añadieron una disolución de fosfato disódico y una emulsión de octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato al látex preparado según el procedimiento del Ejemplo 1, en el documento US 5.919.849. Se añadió fosfato de sodio al látex para ajustar el pH. A continuación, el látex se secó por pulverización para formar polvo IM secado por pulverización.

Ejemplo comparativo C2: coagulación con cloruro de calcio

35 La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 4/1. No se añadió ningún fosfato alcalino. Esta torta húmeda lavada se secó en un horno de vacío a 30°C para proporcionar un polvo seco.

Ejemplo comparativo C3: coagulación con cloruro de calcio, adición de fosfato.

40 La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 4/1. La torta húmeda lavada se mezcló con una disolución de fosfato disódico para proporcionar 500 ppm de fósforo (masa de P sobre masa de polímero seco). Esta torta húmeda se secó en un horno de vacío a 30°C para proporcionar un polvo seco.

La cantidad de fosfato disódico añadido no fue suficiente para dar como resultado ningún ión de fosfato en exceso equivalente por encima del ión de calcio.

Formulación de Ejemplos comparativos C1, C2, y C3

45 Se añadieron cantidades adicionales de estabilizante a la mezcla de polvo IM y policarbonato. Los estabilizantes adicionales usados se especifican en el documento US 5.919.849: un fenol impedido (etilen-bis(oxietilen)-bis(3-terc-butil-hidroxi-5-metil-hidrocinnamato)), un fosfito orgánico (tris(monononilfenil)fosfito), y un sulfito orgánico (pentaeritritol tetraquis(beta-lauril-tiopropianato)).

Formulación de Ejemplo comparativos C4 y Ejemplos 1-3

No se añadieron cantidades adicionales de estabilizante a la mezcla de polvo IM y policarbonato. La concentración final de fenol impedido octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato en estas formulaciones fue la mitad de la concentración del fenol impedido octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato que se usó en Ejemplos comparativos C1-C3.

Ejemplo comparativo C4

La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 2/1. Esta torta húmeda se trató con una disolución de fosfato disódico, para producir una concentración final de 1300 ppm de cloruro de calcio residual (masa de Ca sobre masa de polímero seco) y 250 ppm de fosfato de calcio (masa de P sobre masa de polímero seco), y sin cantidad sustancial de fosfato de sodio residual.

Ejemplo 1

La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 4/1. Esta torta húmeda se trató con una disolución de fosfato disódico para producir una concentración final sin cantidad sustancial de cloruro de calcio residual, y 700 ppm de fosfato de calcio (masa de P sobre masa de polímero seco) y 450 ppm de fosfato de sodio residual (masa de P sobre masa de polímero seco).

Ejemplo 2

La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 10/1. Esta torta húmeda se trató con una disolución de fosfato disódico, para producir una concentración final sin cantidad sustancial de cloruro de calcio residual, y 300 ppm de fosfato de calcio (masa de P sobre masa de polímero seco) y 450 ppm de fosfato de sodio residual (masa de P sobre masa de polímero seco).

Ejemplo 3

La torta húmeda de polvo IM se lavó con agua a una relación ponderal agua a torta húmeda de 4/1. Esta torta húmeda se trató con una disolución de fosfato disódico para producir una concentración final sin cantidad sustancial de cloruro de calcio residual, y 700 ppm de fosfato de calcio (masa de P sobre masa de polímero seco) y 700 ppm de fosfato de sodio residual (masa de P sobre masa de polímero seco).

Ejemplo 4: resultados en policarbonato

La resina de matriz usada fue policarbonato, Hi Flow LexanTM en polvo con peso molecular Mw de 50.000. La cantidad de polvo IM fue 5% en peso, basado en el peso total de la mezcla. Se prepararon muestras usando el método 1 y a continuación se envejecieron por calor, como se describió antes. Los resultados de ensayo en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, se muestran en la siguiente tabla.

Polvo IM: n° de ejemplo	Estabilizantes ⁽¹⁾	Fosfato de sodio ⁽²⁾	Fosfato de calcio ⁽³⁾	Color de muestra envejecida por calor	Índice de fluidez tras envejecimiento por calor ⁽⁴⁾	Color ⁽⁵⁾ tras moldeo por inyección
C1	3	500	0	blanco	14,6	2,7
C2	3	0	0	amarillo		11,9
C3	3	0	500	amarillo		12,7
C4	1	0	250	amarillo	24,6	7,5
1	1	450	700	blanco	17,7	4,3
2	1	450	300	blanco	17,1	2,5
3	1	700	700	blanco	13,4	1,8

⁽¹⁾ número de estabilizantes orgánicos.

⁽²⁾ fosfato de sodio residual (ppm P, basado en polvo IM seco)

⁽³⁾ fosfato de calcio residual (ppm P/modificador seco)

⁽⁴⁾ (gm/10 min)

⁽⁵⁾ índice de amarillamiento

- 5 Entre las muestras coaguladas, los Ejemplos dieron mejor color de policarbonato envejecido en ambos ensayos de color, que los Ejemplos comparativos. Todos los Ejemplos dieron color e índice de fluidez aceptables, pese a que se realizaron usando coagulación y pese a tener un solo estabilizante orgánico. El Ejemplo comparativo C1, produjo aceptable rendimiento pero requirió el uso de secado por pulverización. El Ejemplo 3, demuestra que la composición polimérica coagulada puede tener un rendimiento superior al de la muestra secada por pulverización (Ejemplo comparativo C1), pese a que C1 tenía estabilizantes orgánicos adicionales.

Ejemplo 5: ensayo de impacto en mezcla de policarbonato y PBT

- 10 Se prepararon muestras usando el Método 1. La resina de matriz era una mezcla de policarbonato con PBT. La cantidad de polvo IM fue de 20% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polvo IM y resina de matriz. Las muestras se almacenaron a 120°C durante 168 horas antes del ensayo de impacto. El ensayo de impacto fue Izod con entalla según la norma ASTM D256, cuyos resultados se expresan en N*m/cm.

Polvo IM: n° de ejemplo	23°C	0°C	-30°C
C1	7,15	6,67	5,50
C3	6,73	6,30	4,43
ninguno	0,64	0,59	0,53

Ejemplo 6: ensayo de impacto en mezcla de policarbonato y ABS

- 15 Se prepararon muestras usando el Método 1. La resina de matriz era una mezcla de policarbonato con ABS. La cantidad de polvo IM fue de 4% en peso, basado en el peso total de la mezcla de polvo IM y resina de matriz. Las muestras se almacenaron a 120°C durante 168 horas antes del ensayo de impacto. El ensayo de impacto fue Izod con entalla según la norma ASTM D256, cuyos resultados se expresan en N*m/cm.

Polvo IM: n° de ejemplo	23°C	-30°C
C1	4,26	1,49
3	4,20	1,44

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica, que comprende:

- (i) uno o más polímeros de múltiples etapas, que comprenden
 - (a) un polímero de primera etapa con una Tg de 0°C o inferior,
 - (b) un polímero de subsiguiente etapa con una Tg de 20°C o superior,
- (ii) una o más sales de fosfato de un catión multivalente, en que el anión de dicha sal de fosfato de un catión multivalente consiste en átomos de fósforo y oxígeno, y
- (iii) uno o más fosfatos alcalinos, en una cantidad de 100 ppm o más, medida según el peso del fósforo, basado en el peso en seco de dicho polímero de múltiples etapas, en que el fosfato alcalino es una sal de un catión de metal alcalino con un anión fosfato que consiste en átomos de fósforo y oxígeno, o una sal parcialmente neutralizada de un ácido de fosfato.

2. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la cantidad de dicha sal multivalente de un catión multivalente que se puede disolver en agua a 20°C es 0,5 g o inferior por 100 ml de agua, y en la que la cantidad en moles de dicho catión multivalente que está presente en forma de dicha sal de fosfato es, basado en el total de moles de dicho catión multivalente presente en dicha composición, 80% o superior.

3. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la cantidad de compuesto de organofósforo en dicha composición polimérica es, o bien ninguna o bien del 1% o menos en peso, basado en el peso de dicha composición polimérica.

4. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la cantidad de compuesto de fósforo que no es sal de ortofosfato en dicha composición polimérica es, o bien ninguna o bien del 1% o menos en peso, basado en el peso de dicha composición polimérica.

5. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que dicho polímero de múltiples etapas es un látex con un tamaño medio de partículas que es de 50 nm o superior y es inferior a 1 micrómetro.

6. Una mezcla que comprende la composición polimérica según la reivindicación 1, y una o más resinas de matriz.

7. Una mezcla según la reivindicación 6, en la que dicha resina de matriz se selecciona del grupo que consiste en uno o más policarbonatos, uno o más policarbonatos mezclados con uno o más poliésteres, y uno o más policarbonatos mezclados con una o más resinas ABS.

8. Un procedimiento para preparar una composición polimérica, que comprende:

- (I) proporcionar un látex polimérico de múltiples etapas, en que dicho polímero de múltiples etapas comprende,
 - (a) un polímero de primera etapa con una Tg de 0°C o inferior,
 - (b) un polímero de subsiguiente etapa con una Tg de 20°C o superior,
- (II) coagular dicho látex polimérico de múltiples etapas mezclando dicho látex polimérico de múltiples etapas con una o más sales solubles en agua de un catión multivalente, en que la cantidad de dicha sal de un catión multivalente, que se puede disolver en agua a 20°C es 5 g o más por 100 ml de agua,
- (III) opcionalmente, tras dicha etapa (II), lavar dicho polímero de múltiples etapas con agua,
- (IV) tras dicha etapa (III), mezclar dicho polímero de múltiples etapas con una disolución acuosa de un fosfato alcalino,
- (V) tras dicha etapa (IV), secar dicho polímero de múltiples etapas a un contenido de agua inferior a 1% en peso de agua, basado en el peso en seco de dicho polímero de múltiples etapas,

en que, tras dicha etapa (V), dicho polímero de múltiples etapas comprende 100 ppm o más, basado en el peso en seco de dicho polímero de múltiples etapas, de fósforo que está en forma de fosfato alcalino, en que el fosfato alcalino es una sal de un catión de metal alcalino con un anión fosfato que consiste en átomos de fósforo y oxígeno, o una sal parcialmente neutralizada de un ácido de fosfato.

9. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el anión de dicha sal de fosfato de un catión multivalente se selecciona del grupo que consiste en ortofosfato (PO_4^{3-}), los polifosfatos ($\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{-(n+2)}$ en la que n es 2 o superior), y los metafosfatos (aniones circulares con la fórmula $\text{P}_m\text{O}_{3m}^{m-}$ en la que n es 2 o superior), y en la que dicho fosfato alcalino de un catión multivalente se selecciona del grupo que consiste en ortofosfatos de metal

alcalino, polifosfatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino y sales parcialmente neutralizadas de ácidos de fosfato.

10. La composición polimérica según la reivindicación 9, en la que el anión de dicha sal de fosfato de un catión multivalente es ortofosfato.

- 5 **11.** La composición polimérica según la reivindicación 1 ó reivindicación 9, en que dicha composición polimérica no contiene compuesto de organofósforo.