



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 803**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04765213 .6**

86 Fecha de presentación : **15.09.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1685186**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.08.2006**

54 Título: **Masa de moldeo, que contiene un agente de mateado.**

30 Prioridad: **20.11.2003 DE 103 54 379**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **Evonik Röhm GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Goldacker, Thorsten;**
Spiess, Andreas;
Müller, Reiner;
Schultes, Klaus y
Numrich, Uwe

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 298 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 298 803 T3

DESCRIPCIÓN

Masa de moldeo, que contiene un agente de mateado.

5 El invento se refiere a una masa de moldeo, que contiene un agente de mateado. El invento se refiere además a cuerpos moldeados producidos a partir de la masa de moldeo, así como a sus utilizaciones.

Estado de la técnica

10 El documento de solicitud de patente europea EP 0.342.283 A1 describe unas composiciones poliméricas termo-plásticas a base de un polímero de matriz termoplástico, que contiene agentes de mateado de múltiples envolturas con un núcleo a base de un caucho de acrilato reticulado así como con una envoltura externa, que es compatible con la matriz.

15 Los agentes de mateado de acuerdo con el documento EP 0.342.283 A1 tienen un núcleo comparativamente blando, que da lugar a que la estructura mate, que se compone de las partículas que sobresalen desde la superficie, sea muy blanda y no tenga una resistencia a la abrasión especialmente buena. Además, con la adición por polimerización de la envoltura, que es necesaria para la fijación a la matriz, se añade una etapa de proceso adicional, que es difícil precisamente en los casos de las grandes partículas de látex que aquí se presentan, y que con frecuencia conduce a la indeseada neoformación de partículas. Las partículas del núcleo, propiamente dichas, se producen en esa solicitud de patente mediante un procedimiento de hinchamiento en múltiples etapas de acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 4.186.120. En este caso, un monómero se difunde a través de la fase acuosa dentro de las partículas de látex y las hincha hasta un múltiplo de su volumen original. A continuación, se deja que un agente iniciador soluble en agua se introduzca por difusión y comienza la polimerización. Una desventaja de este procedimiento consiste en que, para obtener un aumento significativo del tamaño de las partículas, se necesitan grandes cantidades de un monómero, que deben difundirse dentro de las partículas. Este proceso es muy lento y por regla general no es completo, por lo que el monómero remanente conduce al realizar la subsiguiente polimerización a considerables cantidades de un material coagulado.

20 El documento EP 0.528.196 A1 describe unas láminas mateadas, que pueden contener el agente de mateado a base de un polímero termoelástico, que se compone:

b1) de 50-99,5% en peso (referido a B) de un metacrilato de alquilo de C₁-C₆ eventualmente ramificado o cíclico,

35 b2) de 0,5 a 10% en peso de un monómero reticulante con dos o más grupos etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales,

b3) eventualmente otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

40 A modo de ejemplo, a una matriz modificada en su tenacidad al impacto, a base de un poli(metacrilato de metilo), se le añaden, en una proporción de 20% en peso, agentes de mateado con un diámetro de aproximadamente 3 μm a base de iguales partes de metacrilato de metilo y de metacrilato de isobutilo, que están reticuladas con 5% de dimetacrilato de glicol. Para unas láminas, que se habían producido por ejemplo de acuerdo con el documento EP 0.528.196 A1, se indican unas asperezas superficiales de acuerdo con la norma DIN 4768 con unos valores de aspereza R_a = 0,3 μm, R_z = 1,7 μm y R_{max} = 2,2 μm.

45 En el caso de las masas de moldeo que se habían producido de acuerdo con el documento EP 0.528.196 A1 se observa una termoestabilidad comparativamente mala al realizar el subsiguiente tratamiento en condiciones termoplásticas.

50 Problema y solución

Existe una necesidad de masas de moldeo, que sean apropiadas para la producción de cuerpos moldeados mateados, en particular láminas.

55 Partiendo de los documentos EP 0.342.283 A1 y EP 0.528.196 A1, se consideró como problema el de poner a disposición una masa de moldeo, a partir de la que se puedan producir unos cuerpos moldeados mateados, en particular unas láminas, que se distingan por una superficie mate sedosa con una háptica (sensación táctil) agradable. El agente de mateado debe además estar constituido de una manera comparativamente sencilla y debe de ser fácil de producir. Las correspondientes masas de moldeo y la resistencia a la abrasión de cuerpos moldeados producidos a partir de éstas, no se perjudican, o por lo menos no se perjudican esencialmente.

El problema se resuelve mediante una masa de moldeo que contiene

65 a) de 50 a 99,9% en peso de una matriz a base de un material sintético termoplástico y

b) de 0,1 a 50% en peso de un agente de mateado distribuido en la matriz, en forma de un copolímero de (met)acrilato,

ES 2 298 803 T3

caracterizada porque

el agente de mateado es un copolímero de (met)acrilato, que se ha preparado a partir de los siguientes monómeros:

b1) de 50 a 95% en peso de metacrilato de metilo

b2) de 5 a 50% en peso de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆.

b3) de 0,01 a menos de 0,5% en peso de un monómero reticulante y/o de un agente reticulante por injerto con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales,

b4) de 0 a 20% en peso de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados, no reticulantes, que son polimerizables por radicales,

sumándose los componentes b1) y b2) así como eventualmente b3) y/o b4) para dar 100% en peso, y teniendo el agente de mateado una temperatura de transición vítrea T_{mg} de por lo menos 20°C.

La masa de moldeo conforme al invento contiene un agente de mateado reticulado sólo comparativamente poco sobre la base de un (met)acrilato. El agente de mateado se prepara de manera preferida sin regular, de manera tal que su peso molecular ya en el estado no reticulado sea comparativamente alto. Las imágenes obtenidas en un microscopio electrónico muestran que el agente de mateado en la matriz polimérica ya no tiene su original estructura con forma esférica, sino que aparece con una forma elipsoide alargada. El agente de mateado aparece en este caso estando disuelto por lo menos parcialmente en la matriz termoplástica o estando hinchado dentro de ésta. A diferencia de los agentes de mateado del estado de la técnica, que están reticulados de un modo comparativamente más fuerte, los cuales mantienen casi su estructura de forma esférica en la matriz polimérica y de esta manera producen un efecto de mateado basto, con la masa de moldeo conforme al invento se obtienen unos cuerpos moldeados con una estructura superficial mate sedosa muy fina. A esto se añade el hecho de que se mejoran las propiedades mecánicas, tales como p.ej. la resistencia a la tracción o la resistencia a la continuación de la rotura. La háptica de la superficies es percibida como manifiestamente agradable por las personas realizadoras de los ensayos.

Realización del invento

El invento se refiere a una masa de moldeo, que contiene

a) de 50 a 99,9, de manera preferida de 75 a 95, en particular de 80 a 90% en peso de una matriz a base de un material sintético termoplástico, y

b) de 0,1 a 50, de manera preferida de 5 a 25, en particular de 10 a 20% en peso de un agente de mateado distribuido en la matriz, en forma de un copolímero de (met)acrilato.

La matriz a)

La matriz a) se puede componer de un poli(metacrilato de metilo), de un poli(metacrilato de metilo) modificado en la tenacidad al impacto, de un policarbonato, de un poliestireno, de un copolímero por injerto a base de un éster de ácido acrílico/estireno/acrilonitrilo (ASA), de un copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN), de un poliéster, de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de un poli(tereftalato de etileno) modificado con un glicol (PETG), de un material sintético de poli(tereftalato de butileno) (PBT), de un material sintético de poli(cloruro de vinilo) (PVC), de un material sintético de poliolefina, de un copolímero de una cicloolefina (COC), de un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) o de mezclas (en inglés blends) de diferentes materiales sintéticos termoplásticos.

Se prefieren los poli(metacrilatos de metilo) o respectivamente los materiales sintéticos de poli(metacrilato de metilo) modificados en la tenacidad al impacto.

Materiales sintéticos de poli(metacrilato de metilo)

Como materiales sintéticos de poli(metacrilato de metilo) se entienden unos homopolímeros o copolímeros a base de por lo menos 80% en peso de metacrilato de metilo y eventualmente hasta de 20% en peso de otros monómeros copolimerizables con el metacrilato de metilo. En particular, los materiales sintéticos de poli-(metacrilato de metilo) se componen de 80 a 100, preferiblemente de 90-99,5% en peso, de unidades de metacrilato de metilo polimerizadas por radicales, y eventualmente de 0-20, preferiblemente de 0,5-10% en peso de otros comonómeros polimerizables por radicales, p.ej. (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₄, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. De manera preferida, el peso molecular medio M_w (media ponderada) de la matriz está situado en el intervalo de 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en particular de 100.000 g/mol a 150.000 g/mol (la determinación del M_w se efectúa mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel con referencia al poli(metacrilato de metilo) como patrón de calibrado). La determinación del peso molecular M_w puede efectuarse por ejemplo mediante una cromatografía de

ES 2 298 803 T3

penetrabilidad en gel o mediante un método con luz dispersa (véase, p.ej., la obra de H.F. Mark y colaboradores, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering [Enciclopedia de ciencia e ingeniería de los polímeros], 2ª edición, volumen 10, páginas 1 y siguientes, J. Wiley, 1989).

- 5 Se prefiere un copolímero a base de 90 a 99,5% en peso de metacrilato de metilo y de 0,5 a 10% en peso de acrilato de metilo. Las *temperaturas de reblandecimiento según Vicat* VET (norma ISO 306-B50) pueden estar situadas en el intervalo de por lo menos 90, de manera preferida de 95 a 112°C.

Agentes de modificación de la tenacidad al impacto para poli(metacrilatos de metilo)

- 10 La matriz a) puede ser un poli(metacrilato de metilo) modificado en la tenacidad al impacto, que contiene un agente de modificación de la tenacidad al impacto constituido por dos o tres envolturas.

- 15 Los agentes de modificación de la tenacidad al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilatos son suficientemente conocidos. La preparación y la constitución de masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto, se describen p.ej. en los documentos EP-A 0.113.924, EP-A 0.522.351, EP-A 0.465.049 y EP-A 0.683.028.

Matriz de polimetacrilato

- 20 La masa de moldeo tenaz al impacto se compone en 70-99% en peso de una matriz, que a su vez se compone en 80 a 100, de manera preferida en 90-98% en peso, de unidades de metacrilato de metilo polimerizadas por radicales, y eventualmente en 0-20, de manera preferida en 2-10% en peso de otros comonómeros polimerizables por radicales p.ej. (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₄, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de butilo. De manera preferida, el peso molecular medio M_w de la matriz está situado en el intervalo de 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en particular de 100.000 g/mol a 150.000 g/mol.

Agente de modificación de la tenacidad al impacto

- 30 En la matriz de polimetacrilato está contenido de 1 a 30, de manera preferida de 2 a 20, de manera especialmente preferida de 3 a 15, en particular de 5 a 12% en peso de un agente de modificación de la tenacidad al impacto, que es una fase elastómera a base de partículas poliméricas reticuladas. El agente de modificación de la tenacidad al impacto se obtiene de una manera en sí conocida mediante una polimerización en perlas o mediante una polimerización en emulsión.

- 35 En el caso más sencillo, se trata de partículas reticuladas, obtenibles mediante una polimerización en perlas, con un tamaño medio de partículas situado en el intervalo de 50 a 500 μm, de manera preferida de 80 a 120 μm. Estas se componen por regla general de por lo menos 40, de manera preferida 50-70% en peso de metacrilato de metilo, de 20 a 40, de manera preferida de 25 a 35% en peso de acrilato de butilo, así como de 0,1 a 2, de manera preferida de 0,5 a 1% en peso de un monómero reticulante, p.ej. de un (met)acrilato plurifuncional tal como p.ej. metacrilato de alilo, y eventualmente de otros monómeros, tal como p.ej. de 0 a 10, de manera preferida de 0,5 a 5% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₄, tales como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, de manera preferida acrilato de metilo, o de otros monómeros polimerizables vinílicamente, tales como p.ej. estireno.

- 45 Preferidos agentes de modificación de la tenacidad al impacto son unas partículas poliméricas, que tienen una estructura de núcleo y envoltura de dos capas, de manera especialmente preferida de tres capas, y que se pueden obtener mediante una polimerización en emulsión (véanse, p.ej., los documentos EP-A 0.113.924, EP-A 0.522.351, EP-A 0.465.049 y EP-A 0.683.028). Los típicos tamaños de partículas de estos polímeros en emulsión están situados en el intervalo de 100-500 nm, de manera preferida de 200-400 nm.

- 50 Una estructura de tres capas o respectivamente de tres fases, con un núcleo y dos envolturas, puede estar constituida de la siguiente manera. Una envoltura (dura) más interna se puede componer p.ej. en lo esencial de metacrilato de metilo, de pequeñas proporciones de comonómeros, tales como p.ej. acrilato de etilo, y de una cierta proporción de un agente reticulante, p.ej. metacrilato de alilo. La envoltura (blanda) central puede estar constituida p.ej. a base de acrilato de butilo y eventualmente de estireno, mientras que la envoltura (dura) más externa corresponde en lo esencial en la mayor parte de los casos al polímero de la matriz, con lo cual se establecen la compatibilidad y la buena fijación a la matriz. La proporción de poli(acrilato de butilo) en el agente de modificación de la tenacidad al impacto es decisiva para el efecto de tenacidad al impacto, y se encuentra situada preferiblemente en el intervalo de 20 a 40% en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 25 a 35% en peso.

- 60 *Masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto*

- 65 En un extrusor se pueden mezclar en el estado fundido el agente de modificación de la tenacidad al impacto y el polímero de la matriz para dar unas masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto. El material extraído es cortado por regla general primeramente para formar un granulado. Éste se puede transformar ulteriormente, mediante una extrusión o un moldeo por inyección, en cuerpos moldeados, tales como planchas o piezas moldeadas por inyección.

ES 2 298 803 T3

Tenacidades al impacto con entalladura y capacidad de fluir del estado de la técnica

Los cuerpos moldeados constituidos a base de masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto, usuales en el comercio, tienen unas tenacidades al impacto con entalladura KSZ (de KerbSchlagZähigkeiten) de acuerdo con Charpy según la norma ISO 179/1eA, situadas en el intervalo de 3,0 KJ/m² a 5,0 KJ/m².

Las masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto, usuales en el comercio, tienen unas capacidades de fluir MVR (a 230°C/3,8 kg) situadas en el intervalo de 0,4 a 8,1 cm³/10 min según la norma ISO 1133. La capacidad de fluir de las masas de moldeo de polimetacrilatos modificadas en la tenacidad al impacto debe de ser, en particular para el tratamiento mediante moldeo por inyección, lo más alta que sea posible. Unas masas de moldeo de polimetacrilatos, modificadas en la tenacidad al impacto, optimizadas en cuanto a la capacidad para fluir, alcanzan unos valores de MVR (a 230°C/3,8 kg, norma ISO 1133) situados en el intervalo de como máximo alrededor de 10,0 cm³/10 min.

Agente bifásico modificador de la tenacidad al impacto, de acuerdo con el documento EP 0.528.196 A1

De manera preferida, en particular para la producción de láminas, pero no de modo limitado a ésta, se utiliza una matriz a) conocida en principio a partir del documento EP 0.528.196 A1, que es un polímero bifásico modificado en la tenacidad al impacto, a base:

a1) de 10 a 95% en peso de una fase dura coherente con una temperatura de transición vítrea T_{mg} situada por encima de 70°C, constituida a base de

a11) de 80 a 100% en peso (referido a a1) de metacrilato de metilo, y

a12) de 0 a 20% en peso de uno o varios monómeros adicionales, etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, y

a2) de 90 a 5% en peso de una fase tenaz distribuida en la fase dura, con una temperatura de transición vítrea T_{mg} situada por debajo de -10°C, constituida a base de

a21) de 50 a 99,5% en peso de un acrilato de alquilo de C₁-C₁₀ (referido a a2)

a22) de 0,5 a 5% en peso de un monómero reticulante con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, y

a23) eventualmente otros adicionales monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales,

estando unido por enlaces covalentes con la fase tenaz a2) por lo menos 15% en peso de la fase dura a1).

El agente bifásico de modificación de la tenacidad al impacto se puede producir mediante una polimerización en emulsión de dos etapas en agua, tal como se describe p.ej. en el documento de solicitud de patente alemana DE-A 38.42.796. En la primera etapa se produce la fase tenaz a2), que está constituida por lo menos en 50, de manera preferida en más de 80% en peso, por acrilatos de alquilo inferiores, a partir de lo cual se establece una temperatura de transición vítrea T_{mg} de esta fase situada por debajo de -10°C. Como monómeros reticulantes a22) se emplean ésteres (met)acrílicos de dioles, tales como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo, tales como por ejemplo divinil-benceno, u otros agentes reticulantes con dos radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, tales como p.ej. metacrilato de alilo como agentes reticulantes por injerto. Como agentes reticulantes con tres o más grupos insaturados, polimerizables por radicales, tales como grupos alilo o grupos (met)acrilato, se han de mencionar por ejemplo cianurato de trialilo, triacrilato y trimetacrilato de trimetilol-propano, así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol. Otros ejemplos acerca de esto se indican en el documento US 4.513.118. Los monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, que se mencionan dentro del epígrafe a23), pueden ser por ejemplo ácido acrílico o respectivamente metacrílico así como sus ésteres de grupos alquilo con 1-20 átomos de carbono, siempre y cuando que no se hayan mencionado todavía, pudiendo ser el radical alquilo lineal, ramificado o cíclico. Además a23) puede comprender otros comonómeros alifáticos, polimerizables por radicales, que sean copolimerizables con los acrilatos de alquilo a21). Sin embargo, deben permanecer excluidas unas proporciones dignas de mención de comonómeros aromáticos, tales como estireno, alfa-metil-estireno o vinil-tolueno, puesto que ellas - sobre todo en el caso de un tratamiento en condiciones atmosféricas - conducen a unas propiedades indeseadas de la masa de moldeo.

En el caso de la producción de la fase tenaz, en la primera etapa se debe prestar atención al ajuste exacto de los tamaños de partículas y a su heterogeneidad. En tal caso, el tamaño de partículas de la fase tenaz depende en lo esencial de la concentración del agente emulsionante. De manera ventajosa, el tamaño de partículas se puede regular mediante el empleo de un látex de siembra. Se consiguen unas partículas con un tamaño medio de partículas (media ponderada) situado por debajo de 130 nm, de manera preferida por debajo de 70 nm, y con una heterogeneidad U_{80} del tamaño de partículas situada por debajo de 0,5, (la U_{80} se determina a partir de una consideración integral de la distribución de tamaños de partículas, que se determina mediante una máquina ultracentrífuga.

ES 2 298 803 T3

Se realiza que: $U_{80} = [(r_{90} - r_{10})/r_{50}] - 1$, siendo r_{10} , r_{50} , r_{90} respectivamente el radio medio integral de partículas, para el que se realiza que 10, 50 o 90% de los radios de partículas están situados por debajo de este valor y que 90, 50 o 10% de los radios de partículas están situados por encima de este valor), preferiblemente por debajo de 0,2, con unas concentraciones del agente emulsionante de 0,15 a 1,0% en peso, referidas a la fase acuosa. Esto es válido sobre todo para agentes emulsionantes aniónicos, tales como por ejemplo las parafinas alcoxiladas y sulfatadas especialmente preferidas. Como agentes iniciadores de la polimerización, se emplea p.ej. de 0,01 a 0,5% en peso de un peroxodisulfato de un metal alcalino o de amonio, referido a la fase acuosa, y la polimerización se desencadena a unas temperaturas de 20 a 100°C. Se utilizan preferiblemente unos sistemas redox, por ejemplo una combinación de 0,01 a 0,05% en peso de un hidroperóxido orgánico y de 0,05 a 0,15% en peso de un hidroximetil-sulfinato de sodio, a unas temperaturas de 20 a 80°C.

La fase dura a1) unida por enlaces covalentes con la fase tenaz a2) por lo menos en un 15% en peso, tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 70°C y puede estar constituida exclusivamente a base de metacrilato de metilo. Como comonomeros a12) puede estar contenido en la fase dura hasta un 20% en peso de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, empleándose (met)acrilatos de alquilo, preferiblemente acrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en unas proporciones tales que no se pasa por debajo de la temperatura de transición vítrea arriba mencionada.

La polimerización de la fase dura a1) se desarrolla, en una segunda etapa, asimismo en emulsión mediando utilización de los agentes coadyuvantes usuales, tales como los que se utilizan por ejemplo también para la polimerización de la fase tenaz a2).

En una forma preferida de realización, la fase dura contiene agentes absorbentes de rayos UV (ultravioletas) de bajo peso molecular y/o incorporados en la polimerización, en unas proporciones de 0,1 a 10% en peso, de manera preferida de 0,5-5% en peso, referidas a A como parte componente de los componentes comonomeros a12) en la fase dura. A modo de ejemplo de los agentes absorbentes de UV polimerizables, tal como los que se describen, entre otros, en el documento US 4.576.870, se han de mencionar 2-(2'-hidroxi-fenil)-5-metacrilamido-benzotriazol o 2-hidroxi-4-metacriloxi-benzofenona. Los agentes absorbentes de UV de bajo peso molecular pueden ser por ejemplo derivados de la 2-hidroxi-benzofenona o del 2-hidroxifenil-benzotriazol o ésteres fenílicos de ácido salicílico. Por lo general, los agentes absorbentes de UV de bajo peso molecular tienen un peso molecular de menos que 2×10^3 (g/mol). Son especialmente preferidos los agentes absorbentes de UV con una pequeña volatilidad a la temperatura de tratamiento y con una miscibilidad homogénea con la fase dura a1) del polímero A.

El agente de mateado b)

El agente de mateado b) es un copolímero de (met)-acrilato, que se prepara a partir de los siguientes monómeros:

- b1) de 50 a 95, de manera preferida de 50 a 90% en peso de metacrilato de metilo
- b2) de 5 a 50, de manera preferida de 10 a 50% en peso de acrilatos de alquilo de C_1 a C_6 , en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo y/o acrilato de hexilo
- b3) de 0,01 a menos que 0,5, de manera preferida de 0,05 a 0,49, en particular de 0,1 a 0,4% en peso de un monómero reticulante y/o de un agente reticulante por injerto con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

Como monómeros reticulantes b3) se pueden emplear p.ej. ésteres (met)acrílicos de dioles, tales como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo, tales como por ejemplo divinil-benceno, u otros agentes reticulantes con dos radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, tales como p.ej. metacrilato de alilo, como agentes reticulantes por injerto. Como agentes reticulantes con tres o más grupos insaturados, polimerizables por radicales, tales como grupos alilo o grupos (met)acrilo, se han de mencionar a modo de ejemplo cianurato de trialilo, triacrilato y trimetacrilato de trimetilol-propano, así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol.

- b4) de 0 a 20, de manera preferida de 0 a 5% en peso de uno más adicionales monómeros no reticulantes, etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, tales como p.ej. (met)acrilatos de alquilo de C_1 - C_4 , tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de iso-butilo o metacrilato de n-butilo, u otros monómeros polimerizables vinílicamente, tales como p.ej. estireno. De manera especialmente preferida está contenido sin embargo menos de 2% en peso o ningún otro monómero b4).

Los componentes b1) y b2) así como eventualmente b3) y/o b4) se suman para dar 100% en peso.

El agente de mateado puede tener favorablemente un peso molecular medio M_w (media ponderada) de por lo menos 200.000, de manera preferida de por lo menos 250.000 (g/mol). La determinación del peso molecular M_w puede efectuarse por ejemplo mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel o mediante un método con luz dispersa (véase p.ej. la obra de H.F. Mark y colaboradores, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, volumen 10, páginas 1 y siguientes, J. Wiley, 1989). Con una proporción creciente del agente reticulante, el

ES 2 298 803 T3

peso molecular aumenta en gran manera. Mientras que el peso molecular en el estado no reticulado se puede determinar todavía con facilidad y muy exactamente, una determinación exacta en el caso de un grado de reticulación creciente se hace cada vez más difícil. Si el peso molecular es extremadamente alto, éste se puede estimar en la mayor parte de los casos solamente de un modo basto. El peso molecular puede subir prácticamente hacia el infinito en el caso de una reticulación de varias cadenas moleculares lineales entre ellas, y a fin de cuentas ya no puede ser determinable con exactitud. Sin embargo, siempre es posible comprobar si el peso molecular está situado por encima de los valores arriba indicados, de por lo menos 200.000, de manera preferida de por lo menos 250.000 (g/mol). Esto se puede comprobar p.ej. mediante ensayos adicionales de disolución o extracción con subsiguiente análisis de los componentes, p.ej. por cromatografía de penetrabilidad en gel.

El agente de mateado tiene una temperatura de transición vítrea T_{mg} de por lo menos 20°C. Como temperatura de transición vítrea se entiende en el presente contexto especialmente la temperatura de punto central (en inglés midpoint temperature) T_{mg} de acuerdo con la norma ISO 11357-2, punto 3.3.3. La medición se efectúa sin la adición de ningún plastificante, con los contenidos de monómeros restantes (REMO de REStMOneren) de menos 100 ppm, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y bajo una atmósfera de nitrógeno.

El agente de mateado b) puede ser en particular un copolímero a base

de 50 a 90, de manera preferida de 60 a 80% en peso de metacrilato de metilo

de 10 a 50, de manera preferida de 20 a 40% en peso de acrilato de etilo y/o acrilato de butilo,

de 0,01 a menos de 0,5, de manera preferida de 0,1 a 0,4% en peso de un monómero reticulante y/o de un agente reticulante por injerto con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, de manera especialmente preferida dimetacrilato de etilenglicol.

Preparación del agente de mateado

El agente de mateado b) se puede preparar p.ej. mediante una polimerización en emulsión y, antes de la incorporación en la matriz a), puede tener un tamaño medio de partículas situado en el intervalo de 100 nm a 10, de manera preferida de 1 a 5 μm . La determinación de los tamaños de partículas así como de la distribución de tamaños de partículas se puede efectuar mediante procedimientos de extinción de rayos láser. En este caso se puede utilizar un aparato Galay-CIS de la entidad L.O.T. GmbH, estando contenido el método de medición para la determinación de los tamaños de partículas, así como de la distribución de tamaños de partículas, en el manual del usuario. El tamaño medio de partículas de V_{50} se establece a partir de la mediana de la media ponderada, siendo un 50% en peso de las partículas menores o iguales que este valor y siendo un 50% en peso de estas partículas mayores o iguales que este valor. Otro procedimiento para la determinación del tamaño de partículas así como de la distribución de tamaños de partículas es un análisis con la máquina ultracentrífuga. En el caso de este método, a partir de la sedimentación de las partículas bajo la influencia de la fuerza centrífuga, con ayuda de la ecuación de Stokes y las leyes de dispersión de Mie, se puede determinar el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas (véase p.ej. la obra de H.F. Mark y colaboradores, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, volumen 17, J. Wiley, Nueva York 1989).

En primer lugar, se obtiene de modo semicontinuo o también continuo una dispersión de una manera en sí conocida mediante una polimerización en emulsión acuosa según un procedimiento discontinuo o por afluencia (véase acerca de ello p.ej. el documento DE 195.03.099 A1). Ventajosamente, el tamaño de partículas se puede regular mediante el empleo de un látex de siembra. La polimerización por radicales de los monómeros en presencia de un emulsionante se efectúa mediante agentes iniciadores de la polimerización solubles en agua, que forman radicales, en cuyos casos la formación de los radicales puede efectuarse por vía térmica o por medio de procesos redox. Preferiblemente no se añade ningún agente regulador del peso molecular.

El agente de mateado b) se obtiene a partir de la dispersión por separación del agua mediante procedimientos de precipitación, de coagulación por congelación, de desecación por atomización o mediante deshidratación en un extrusor de doble husillo.

El documento EP-A 0.683.028 describe un procedimiento para la deshidratación de una mezcla líquida bifásica, a partir de una masa fundida de material sintético termoplástico y de una fase acuosa, en un extrusor de doble husillo con husillos que giran en sentidos opuestos. En este caso la coagulación del látex de material sintético puede efectuarse directamente en el extrusor bajo la acción de cizalladura en la zona de coagulación a una temperatura situada en la región termoplástica del material sintético. La masa fundida es transportada en este caso dentro de pasos de husillos parcialmente rellenos, y en por lo menos uno de estos pasos de husillos, mediando formación de un gradiente de presiones, localmente limitado de manera estrecha, con mucha pendiente, para formar una torta de masa fundida coherente. De esta manera, el agua fluye delante del límite de la torta de masa fundida, bajo el efecto de la fuerza de la gravedad, hacia abajo, de tal manera que la torta de masa fundida no esté en contacto con una fase acuosa coherente. Mediando aplicación de este procedimiento, el contenido de agua de un polímero en emulsión con una proporción de partida de agua de 55% en peso se puede reducir por ejemplo hasta solamente 8% en peso de agua. En un extrusor con desgasificación se pueden a continuación separar ampliamente las cantidades restantes de porciones volátiles,

ES 2 298 803 T3

mediante una zona de desgasificación hacia adelante y otra hacia atrás. El granulado sacado junto a la boquilla de granulación tiene finalmente una humedad restante de sólo aproximadamente 0,06% en peso.

5 El documento de patente alemana DE 197.18.597 C1 describe un procedimiento para la deshidratación de una mezcla líquida bifásica a base de una fase de material sintético termoplástico y de una fase de agua, por coagulación de la mezcla líquida bifásica en un primer extrusor, deshidratación del material coagulado en un extrusor de doble husillo, con husillos que giran en sentidos opuestos, con una zona de deshidratación, y separación de componentes volátiles mediante desgasificación, empleándose como primer extrusor un extrusor de un solo husillo o un extrusor de doble husillo, estando estructurado el extrusor de doble husillo con husillos que giran en el mismo sentido. Se pueden obtener unos bajos contenidos de polímero restante en el agua exprimida, situados en el intervalo de aproximadamente 10 0,35% en peso.

Masa de moldeo

15 La masa de moldeo conforme al invento se puede obtener de un modo en sí conocido mediante mezcladura de la matriz a) y del agente de mateado b) en el estado de masa fundida, p.ej. en un extrusor, de manera preferida en un extrusor de doble husillo, extracción y enfriamiento del material extrudido y subsiguiente granulación.

20 La masa de moldeo conforme al invento se distingue en particular por el hecho de que un cuerpo de probeta ajustado a las normas, producido a partir de ella, tiene unos tamaños de asperezas de acuerdo con la norma DIN 4768 situados en el intervalo de R_a = de 0,1 a 0,5, en particular de 0,2 a 0,4 μm , R_z = de 0,5 a 5,0, en particular de 1,0 a 3,0, p.ej. de 2,0 a 2,5 μm y R_{max} = de 0,5 a 5,0, en particular de 1,0 a 4,0, p.ej. de 2,0 a 3,5 μm .

Cuerpos moldeados

25 A partir de la masa de moldeo conforme al invento se pueden producir de manera en sí conocida unos cuerpos moldeados mediante extrusión o moldeo por inyección.

30 En el caso del cuerpo moldeado puede tratarse p.ej. de una lámina, de una plancha plana, de una plancha ondulada, de una plancha con múltiples ánimas, de un tubo, de una varilla o de una pieza moldeada por inyección de conformación arbitraria.

Utilizaciones de láminas

35 Las láminas producidas a partir de la masa de moldeo se pueden utilizar para la estratificación conjunta con otro material laminar, opcionalmente impreso, para la inyección trasera con un material sintético, p.ej. en el caso del procedimiento de moldeo por injerto, para la espumación trasera con una espuma de material sintético, p.ej. con una espuma de poliuretano, para el forrado por extrusión o para el forrado de substratos arbitrarios, p.ej. piezas interiores de vehículos automóviles o de aviones.

40

Ejemplos

Abreviaturas:

45 MMA = metacrilato de metilo

EA = crilato de etilo

EGDMA = dimetacrilato de etilenglicol (reticulante)

50

APS = persulfato de amonio (iniciador)

Emuls. = sal de sodio de un parafina-sulfonato de C15

55

r_{50} = radio medio de partículas, determinado mediante ultracentrifugación

látex de siembra = látex de siembra, que se compone de metacrilato de isobutilo, MMA y dimetacrilato de etilenglicol (47,5:47,5:5,0), y tiene un contenido de materiales sólidos de 20% en peso y un radio de partículas de $r_{50} \sim 0,2 \mu\text{m}$. La preparación se describe en el documento EP 0.528.196 A1 (dispersión I del polímero B en el ejemplo indicado)

60

matriz = masa de moldeo tenaz al impacto, que se compone de una matriz termoplástica y de una fase tenaz dispersada en ella. La preparación se describe en el documento EP 0.528.196 A1 (polímero A en el Ejemplo indicado).

65

ES 2 298 803 T3

Preparación de las dispersiones

A 80°C (regulación de la temperatura interna del recipiente reactor) se dispone previamente, mediando agitación, agua totalmente desalinizada en el reactor de polimerización y se mezcla con la cantidad indicada de un látex de siembra así como con APS disuelto en agua. Después de 5 min, se comienza con la afluencia de la emulsión de monómeros en la composición indicada y se lleva a cabo durante 10 min. Luego se interrumpe ésta durante 10 min adicionales (afluencia a intervalos). A continuación, la emulsión restante se añade dosificadamente con la misma potencia de transporte constante que en el primer intervalo de afluencia en el transcurso de 4 h dentro del reactor. A los 120 min después del final de la afluencia se enfría a 35°C y se filtra a través de una tela metálica para tamiz DIN 100.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
<u>Carga previa</u>			
Agua VE	1103 g	1063 g	1063 g
Látex de siembra	240 g	240 g	240 g
ASP	1,16 g en 20 g de agua	1,16 g en 68 g de agua	1,16 g en 68 g de agua
<u>Afluencia</u>			
Agua	3617 g	3617 g	3617 g
Emulsionante	2,92 g	2,92 g	2,92 g
APS	7,04 g	7,04 g	7,04 g
MMA	1831 g	1627 g	1423 g
EA	204 g	408 g	6,12 g
EGDMA	5,10 g	5,10 g	5,10 g
<u>Análisis</u>			
Contenido de material sólido:	29,0 %	29,7 %	29,7 %
Coagulado:	0,1 %	0,11 %	0,06 %
R ₅₀	0,79 μm	0,75 μm	0,76 μm

Propiedades

Las dispersiones se coagulan por congelación y se secan. El material coagulado se formula a continuación con la masa de moldeo tenaz al impacto para dar un material concentrado al 50%. Esta composición se mezcla con la correspondiente cantidad, de manera tal esté contenido un 15% en peso de un agente de mateado (mezcla seca de los granulados) y se extrude para dar unas láminas gruesas de aproximadamente 70 μm.

En la Tabla situada debajo, junto a las mediciones de la profundidad de asperezas se reproducen también los valores de turbiedad (en inglés haze), que se midieron en las láminas. Puesto que la turbiedad, en el caso de unas muestras con un grosor de 70 μm, procede predominantemente de la dispersión superficial, el valor de la turbiedad es un buen indicador de la aspereza superficial.

ES 2 298 803 T3

Ejemplos	Ejemplo comparativo	1	2	3
5 Agente de mateado [% en peso]	sin	15	15	15
10 Proporción de acrilato de etilo [% en peso]	-	10	20	30
15 Valor de aspereza central ^{a)} R _a [μm]	0,10	0,12	0,21	0,39
20 Profundidad promediada de asperezas ^{a)} R _z [μm]	0,33	0,63	0,90	2,27
25 Profundidad máxima de asperezas ^{a)} R _{max} [μm]	0,49	0,72	1,12	2,57
30 Turbiedad [%] ASTM D1003	1,2	17,2	28,3	39,9
35 Valoración visual	Brillante	pequeño efecto de mateado	intermedio efecto de mateado	buen efecto de mateado

^{a)} medición de la profundidad de asperezas: se indican las mediciones en las caras superiores, las caras inferiores tienen similares asperezas.

Tanto las mediciones de la profundidad de asperezas como también la medición de la turbiedad demuestran el inequívoco efecto de la proporción del co-acrilato en el agente de mateado. Se reconoce que en el caso de un radio de partículas aproximadamente constante y de una igual cantidad empleada en la masa de moldeo, la aspereza aumenta manifiestamente con una proporción creciente del co-acrilato.

ES 2 298 803 T3

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo que contiene

- 5
- a) de 50 a 99,9% en peso de una matriz a base de un material sintético termoplástico y
 - b) de 0,1 a 50% en peso de un agente de mateado distribuido en la matriz, en forma de un copolímero de (met)acrilato,

10 **caracterizada** porque

el agente de mateado es un copolímero de (met)acrilato, que se ha preparado a partir de los siguientes monómeros:

- 15
- b1) de 50 a 95% en peso de metacrilato de metilo
 - b2) de 5 a 50% en peso de acrilatos de alquilo de C_1 a C_6 .
 - 20 b3) de 0,01 a menos de 0,5% en peso de un monómero reticulante y/o de un agente reticulante por injerto con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales,
 - b4) de 0 a 20% en peso de uno o varios otros monómeros etilénicamente insaturados, no reticulantes, que son polimerizables por radicales,

25 sumándose los componentes b1) y b2) así como eventualmente b3) y/o b4) para dar 100% en peso, y teniendo el agente de mateado una temperatura de transición vítrea T_{mg} de por lo menos 20°C.

30 2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la matriz a) se compone de un poli(metacrilato de metilo), de un poli(metacrilato de metilo) modificado en la tenacidad al impacto, de un policarbonato, de un poliestireno, de un copolímero por injerto a base de un éster de ácido acrílico/estireno/acrilonitrilo (ASA), de un copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN), de un poliéster, de un poli(tereftalato de etileno) (PET), de un poli(tereftalato de etileno) modificado con un glicol (PETG), de un material sintético de poli(tereftalato de butileno) (PBT), de un material sintético de poli(cloruro de vinilo) (PVC), de un material sintético de poliolefina, de un copolímero de una cicloolefina (COC), de un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) o de mezclas (blends) de diferentes materiales sintéticos termoplásticos.

35 3. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la matriz a) es un poli(metacrilato de metilo) modificado en la tenacidad al impacto, que contiene un agente de modificación de la tenacidad al impacto constituido por dos o tres envolturas.

40 4. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque la matriz a) es un polímero modificado en la tenacidad al impacto, que se compone:

- 45
- a1) de 10 a 95% en peso de una fase dura coherente con una temperatura de transición vítrea T_{mg} situada por encima de 70°C, constituida a base
 - a11) de 80 a 100% en peso (referido a a1) de metacrilato de metilo, y
 - 50 a12) de 0 a 20% en peso de uno o varios monómeros adicionales, etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, y
 - a2) de 90 a 5% en peso de una fase tenaz distribuida en la fase dura, con una temperatura de transición vítrea T_{mg} situada por debajo de -10°C, constituida a base
 - 55 a21) de 50 a 99,5% en peso de un acrilato de alquilo de C_1 - C_{10} (referido a a2)
 - a22) de 0,5 a 5% en peso de un monómero reticulante con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, y
 - 60 a23) eventualmente otros adicionales monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales,

estando unido por enlaces covalentes con la fase tenaz a2) por lo menos 15% en peso de la fase dura a1).

65

ES 2 298 803 T3

5. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el agente de mateado b) es un copolímero a base

de 50 a 90% en peso de metacrilato de butilo

de 10 a 50% en peso de acrilato de etilo y/o de acrilato de butilo,

de 0,01 a 5% en peso de un monómero reticulante y/o de un agente reticulante por injerto con dos o más radicales etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales.

6. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque como monómero reticulante se utiliza dimetacrilato de etilenglicol.

7. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el agente de mateado b) se había preparado mediante polimerización en emulsión y antes de la incorporación en la matriz tiene un radio medio de partículas situado en el intervalo de 100 nm a 10 μm .

8. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque un cuerpo de probeta, producido a partir de ella, tiene unos tamaños de asperezas según la norma DIN 4768 situados en el intervalo de $R_a =$ de 0,1 a 0,5 μm , $R_z =$ de 0,5 a 5,0 μm y $R_{\text{max}} =$ de 0,5 a 5 μm .

9. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, de una manera en sí conocida por mezcla de la matriz y del agente de mateado en el estado de masa fundida en un extrusor, por extracción y enfriamiento del material extrudido y por subsiguiente granulación.

10. Cuerpo moldeado, que se puede producir de una manera en sí conocida mediante extrusión o moldeo por inyección a partir de una masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque se trata de una lámina, de una plancha plana, de una plancha ondulada, de una plancha con múltiples ánimas, de un tubo, de una varilla o de una pieza moldeada por inyección de conformación arbitraria.

12. Utilización de una lámina producida a partir de la masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, para la estratificación conjunta con otro material laminar, opcionalmente impreso, para la inyección trasera con un material sintético, para la espumación trasera con una espuma de material sintético, para el forrado por extrusión o para el forrado de substratos arbitrarios.