



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 090**

51 Int. Cl.:
E04H 4/00 (2006.01)
E04C 2/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03740478 .7**
96 Fecha de presentación : **25.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1573150**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Artículos a base de una masa de moldeo de PMMA.**

30 Prioridad: **16.09.2002 DE 102 43 062**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2011

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

72 Inventor/es: **Theil, Alexander;**
Zietek, Michael;
Gaul, Heinrich;
Kress, Hans-Jürgen;
Hasskerl, Thomas;
Blass, Rudolf y
Höss, Werner

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

ES 2 362 090 T3

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

DESCRIPCIÓN

Artículos a base de una masa de moldeo de PMMA

- 5 La presente invención se refiere a masas de moldeo de poli(metacrilato de metilo), a planchas de poli(metacrilato de metilo) fabricables a partir de las mismas para la fabricación de artículos sanitarios, y a los artículos sanitarios.

Estado conocido de la técnica:

- 10 Planchas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) para la fabricación de artículos sanitarios tales como, por ejemplo, bañeras, platos de ducha y doseles (cubiertas de luz) y superficies de descanso para camas solares son en sí conocidas. Estos artículos se fabrican a partir de PMMA colado debido a las buenas propiedades mecánicas y térmicas así como a la buena estabilidad frente a las fisuras por tensiones y a la estabilidad frente a los cambios térmicos en agua caliente exigidos en el sector sanitario.

- 15 Planchas de material sintético pueden fabricarse, por ejemplo, por polimerización de monómeros adecuados que también pueden presentarse de forma pre-polimerizada en forma de jarabes, en cámaras con paredes de planchas de vidrio, p. ej. de vidrio flotante. Habitualmente, las planchas de vidrio forman el suelo y el techo de las cámaras que están estanqueizadas en los lados con medios adecuados tales como, p. ej., burletes o cintas.

- 20 La fabricación del material colado se describe en el documento DE 19 832 018.3. Las planchas son comercializadas bajo la marca PLEXIGLAS® GS por Röhm GmbH & Co. KG.

- 25 En virtud de su elevado peso molecular de hasta varios millones y de una fácil humectación opcional, el PMMA colado tiene una buena estabilidad frente a los productos químicos, una buena estabilidad a las fisuras por tensión y una buena estabilidad frente a los cambios térmicos en agua caliente. La idoneidad para la aplicación en el sector sanitario se manifiesta, en particular, mediante el comportamiento en el ensayo de cambios térmicos en agua caliente, en el que una probeta en forma de plancha se sumerge en agua caliente a 100°C y, después del enfriamiento del agua, se retira y se seca. La diferenciación entre materiales adecuados y no adecuados puede tener lugar mediante el número de ciclos superados en el ensayo de cambios térmicos en agua caliente.

- 30 Los rasgos distintivos mínimos del material necesarios para su empleo en el sector sanitario se describen en la norma europea EN 263.

- 35 A partir de las Figuras 11 y 12 de la página 12 del folleto "Verarbeitungsrichtlinien umformen", número de referencia 3112, edición de abril de 2001, publicado por Röhm GmbH & Co. KG en abril de 2001, se deduce que la fuerza de transformación necesaria por milímetro cuadrado en el caso del PLEXIGLAS® colado es claramente mayor que la correspondiente fuerza de transformación por milímetro cuadrado en el caso de PLEXIGLAS® extrudido. De ello se deduce que estructuras con filigranas en PLEXIGLAS® GS no se pueden conformar igual de bien que en PLEXIGLAS® XT.

- 40 Se manifiestan elevadas fuerzas de sujeción en las máquinas, y las temperaturas necesarias en la transformación de PLEXIGLAS® GS son muy elevadas. Esto requiere máquinas costosas y mecánicamente muy estables y una elevada aplicación de energía durante el calentamiento de las planchas antes de la embutición profunda. Por motivos económicos y desde el punto de vista del operario es por lo tanto deseable una capacidad de transformación térmica más sencilla.

- 45 La preparación de PMMA colado es compleja y costosa, dado que cada plancha debe ser polimerizada individualmente en un molde a partir de dos planchas de vidrio. Por lo tanto, ya se intentó fabricar productos más económicos y fáciles de transformar para aplicaciones sanitarias mediante procedimientos continuos.

- 50 También se intentó fabricar materiales sanitarios más fácilmente transformables en forma de placas extrudidas. Así, p. ej., se han fabricado placas co-extrudidas con una capa base de material sintético de una masa de moldeo de material sintético termoplástica económica y que fluye fácilmente tal como, por ejemplo, ABS, y una capa de cubrición de PMMA delgada, documento DE 44 36 381. En principio, estos productos son adecuados para su empleo en el sector sanitario, pero tienen el inconveniente de que el PMMA está firmemente unido con el material sintético termoplástico y sólo puede ser reciclado ya en forma de material de molienda para aplicaciones de baja calidad.
- 55

Misión

5 Los numerosos ensayos para la producción de materiales sanitarios confirman la necesidad de un material económico, fácilmente transformable y estable en los ensayos de fisuras por tensión y de cambios térmicos en agua caliente. La calidad de la superficie del material debe ser elevada. No deben aparecer arañazos ni rajaduras. Todos los productos conocidos tienen, sin embargo, uno o varios inconvenientes tales como un precio elevado, una mala capacidad de transformación, una capacidad limitada de reciclaje, una superficie irregular o una escasa estabilidad en el test de cambios térmicos en agua caliente.

10 Solución del problema

15 Los autores de la invención han conseguido producir un material para planchas de PMMA macizo o PMMA macizo modificado en su resistencia al impacto para aplicaciones en el sector sanitario que no tenga los inconvenientes precedentemente mencionados, mediante extrusión de una masa de moldeo de PMMA. La misión se resolvió proporcionando una masa de moldeo y su elaboración mediante extrusión habitual, en sí conocida, para formar cuerpos moldeados de material sintético.

20 El material supera el test de cambios térmicos en agua caliente a lo largo de al menos 20 ciclos y, al final de su vida aprovechable de producto, puede ser convertido de forma fácil y completa en metacrilato de metilo monómero mediante reciclaje térmico y, con ello, puede ser hecho accesible de nuevo para un aprovechamiento valioso.

Descripción de la invención:

25 El material de acuerdo con la invención tiene la siguiente composición:
 96-99,5% en peso de metacrilato de metilo
 0,5-4,0% en peso de un éster del ácido acrílico tal como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo o acrilato de isobutilo.

30 Opcionalmente, pueden estar contenidos todavía hasta 30% en masa de monómeros copolimerizables con metacrilato de metilo, siendo preferido un contenido de hasta 10% en masa. En calidad de monómeros copolimerizables con metacrilato de metilo entran en consideración, por ejemplo, estireno y estirenos sustituidos tales como metilestireno o cloroestireno.

35 Ésteres superiores del ácido acrílico se adecuan básicamente asimismo para su empleo, pero los materiales resultantes se vuelven entonces blandos.

40 El peso molecular medio de la masa de moldeo de acuerdo con la invención oscila entre 140.000-180.000, preferiblemente entre 150.000 y 170.000 y, de manera muy particularmente preferida, entre 155.000 y 165.000 (determinado mediante SEC).

La heterogeneidad se calculó según M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier: Makromolekulare Chemie, editorial Birkhäuser, Basilea, 1993, 1ª edición, pág. 7 y se encuentra entre 0,9 y 1,5.

45 El material de acuerdo con la invención se adecua, mediante preparación de una masa de moldeo de material sintético a base de PMMA puro o resistente al impacto, para la producción de productos semiacabados.

50 Con el fin de obtener las propiedades deseadas, la masa de moldeo de material sintético se elige de modo que la proporción de comonómeros, el peso molecular, la distribución del peso molecular y, opcionalmente, la proporción de conferidores de resistencia al impacto, pueden encontrarse en un intervalo determinado. Se encontró que en el caso de composición y extrusión de acuerdo con la invención según el procedimiento conocido por el experto se obtiene un producto semiacabado en forma de plancha, cuyas magnitudes características térmicas, mecánicas y técnicas superficiales se encuentran en el intervalo exigido para productos semiacabados sanitarios. En particular, la estabilidad a los cambios térmicos en agua caliente del material de la plancha se encuentra en al menos 20 ciclos en el ensayo de cambios térmicos en agua caliente según la norma EN 263.

55 Los productos semiacabados de material sintético de acuerdo con la invención pueden fabricarse tanto en una realización resistente al impacto como también no resistente al impacto. La cantidad del modificador de la resistencia

al impacto se ajusta de manera que la estabilidad de forma frente al calor del material permanezca a un nivel lo suficientemente elevado, exigido para materiales sanitarios.

5 Agentes modificadores de la resistencia al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilato son conocidos desde hace tiempo. La preparación y la constitución de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia 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.

10 Matriz de polimetacrilato

La masa de moldeo resistente al impacto consiste en 70 - 99% en peso en una matriz que se compone en un 80 a 100, preferiblemente en un 90 - 98% en peso y, de manera particularmente preferida, en un 96 - 99,5% en peso de unidades de metacrilato de metilo polimerizadas en los radicales y en un 0,5 - 20, preferiblemente en un 0,5 - 10% en peso y, de manera muy particularmente preferida, en un 0,5 - 4% en peso de otros comonómeros polimerizables en los radicales, p. ej. acrilatos de alquilo C₁ a C₄, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. Preferiblemente, el peso molecular medio M_w de la matriz se encuentra en el intervalo de 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en particular de 130.000 g/mol a 190.000 g/mol o de 140.000 g/mol a 180.000 g/mol.

20 Agente modificador de la resistencia al impacto

En la matriz de polimetacrilato está contenido 1 a 30, preferiblemente 2 a 20, de manera particularmente preferida 3 a 15, en particular 5 a 12% en peso de un agente modificador de la resistencia al impacto que es una fase elastómera a base de partículas de polímero reticuladas, en donde el dato cuantitativo se refiere a la fase de elastómero. El agente modificador de la resistencia al impacto se obtiene de manera en sí conocida mediante polimerización en perlas o mediante polimerización en emulsión.

En el caso más sencillo se trata de partículas reticuladas, obtenibles mediante polimerización en perlas, con un tamaño medio de partículas en el intervalo de 50 a 500 μm , preferiblemente 80 a 120 μm . Estas partículas consisten, por norma general, en al menos 40, preferiblemente 50 - 70% en peso de metacrilato de metilo, 20 a 40, preferiblemente 25 a 35% en peso de acrilato de butilo, así como 0,1 a 2, preferiblemente 0,5 a 1% en peso de un monómero reticulado, p. ej. un (met)acrilato polifuncional tal como, p. ej., metacrilato de alquilo y, eventualmente, otros monómeros tales como, p. ej., 0 a 10, preferiblemente 0,5 a 5% en peso de metacrilatos de alquilo C₁-C₄ tales como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferiblemente acrilato de metilo, u otros monómeros vinílicamente polimerizables tales como, p. ej., estireno.

35 Agentes modificadores de la resistencia al impacto preferidos son partículas de polímeros que presentan una constitución de núcleo-envuelta de dos, de manera particularmente preferida tres capas y que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión (véase, 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). Tamaños de partículas típicos de estos polímeros de emulsión se encuentran en el intervalo de 100 - 500 nm, preferiblemente 200 - 400 nm.

Una estructura de tres capas o de tres fases con un núcleo y dos envueltas puede estar constituida como sigue. Una envuelta más interna (dura) puede consistir, p. ej., esencialmente en metacrilato de metilo, pequeñas proporciones de comonómeros tales como, p. ej., acrilato de etilo, y una porción de reticulante, p. ej. metacrilato de alilo. La envuelta media (blanda) puede estar constituida, p. ej., por acrilato de butilo y, eventualmente, estireno, mientras que la envuelta más externa (dura) corresponde esencialmente, la mayoría de las veces, al polímero de la matriz, con lo que se determina la compatibilidad y la buena unión a la matriz. La proporción de poli(acrilato de butilo) en el agente modificador de la resistencia al impacto es decisiva para el efecto de resistencia al impacto y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 a 40% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 25 a 35% en peso.

50 Masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto

En la extrusora se pueden mezclar en masa fundida el agente modificador de la resistencia al impacto y el polímero de la matriz para formar masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto. El material evacuado se corta por norma general primero para formar un granulado. Éste se puede continuar elaborando

mediante extrusión o colada por inyección para formar cuerpos moldeados tales como planchas o piezas coladas por inyección.

Resilencias y capacidad de fluencia del estado conocido de la técnica

5 Cuerpos moldeados a base de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto y usuales en el comercio presentan resilencias KSZ según Charpy conforme a la norma ISO 179/1 eA en el intervalo de 3,0 KJ/m² a 5,0 KJ/m².

10 Masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto y usuales en el comercio presentan índices de fluidez MVR (230°C/3,8 kg) en el intervalo de 0,4 a 8,1 cm³/10 min según la norma ISO 1133. La fluidez de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto debe ser lo más elevada posible, en particular para el tratamiento de colada por inyección. Masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en su resistencia al impacto y optimizadas en cuanto a su fluidez, alcanzan valores MVR (230°C/3,8 kg, ISO 1133) en el
15 intervalo de como máximo aprox. 10,0 cm³/10 min.

La proporción en masa de los modificadores de la resistencia al impacto en la masa de moldeo de material sintético de acuerdo con la invención asciende a 0 - 15% en masa, referido a la matriz a base de PMMA y comonomeros. El contenido en modificador de la resistencia al impacto se mide como el contenido en la fase de caucho vulcanizado, entendiéndose como fase de caucho vulcanizado la fase de las partículas de modificador de la resistencia al impacto que presentan propiedades elásticas y que está constituida, por ejemplo, por acrilato de butilo. Como fase de caucho vulcanizado del modificador de la resistencia al impacto puede emplearse también un caucho de polibutadieno.

20 La temperatura Vicat (B 50, determinada según la norma DIN ISO 306) se encuentra en la masa de moldeo de acuerdo con la invención en > 105°C

Los productos semiacabados de acuerdo con la invención pueden contener los aditivos habituales para las aplicaciones sanitarias tales como pigmentos blancos pigmentos de color, coadyuvantes de dispersión, estabilizadores UV y térmicos, plastificantes, agentes separadores y de desmoldeo y agentes antimicrobianos opcionales.

Una receta típica para una mezcla extrudible contiene, p. ej.:
0,2% de pigmento blanco dióxido de titanio
0,006% de mezcla de pigmentos de color
35 0,05% de estabilizador HALS y/o absorbedor UV
pequeñas cantidades de agentes deslizantes y/o separadores
resto hasta el 100%, masa de moldeo de material sintético de PMMA tal como se describe antes.

40 Por HALS se entienden fotoestabilizantes de aminas impedidas estéricamente.

Opcionalmente, a la receta pueden agregarse además agentes antimicrobianos tales como, p. ej., Triclosan, preparados con contenido en plata sobre un soporte inorgánico tal como fosfato de zirconio dotado con plata, por ejemplo Alphasan RC 2000 o Alphasan RC 5000 de Milliken, agentes antimicrobianos polímeros tales como poli(metacrilato de t-butilaminoetilo), por ejemplo Amina T 100 de Creavis GmbH o derivados de triazina, por ejemplo productos de Ciba GmbH, que se comercializan bajo el nombre Irgaguard. Mediante la dotación antibacteriana se puede evitar la reproducción de gérmenes sobre la superficie bajo condiciones higiénicas desfavorables.

La invención debe describirse con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

50 Se fabricaron tablas a base de masas de moldeo de PMMA con aditivos usuales sanitarios sin modificadores de la resistencia al impacto y con un diferente contenido en modificadores de la resistencia al impacto (RI) hasta un máximo de 13% referido a la fase de caucho vulcanizado del modificador de la resistencia al impacto y se ensayaron en el ensayo de cambios térmicos en agua caliente según la norma EN 363.

55 Los ensayos se llevaron a cabo con una plancha (dimensiones) fabricada a partir de una masa de moldeo a base de 99% de metacrilato de metilo y 1% de acrilato de etilo. El peso molecular medio se encuentra en 160.000 g/mol, la

temperatura Vicat de las planchas asciende a 105°C y el MVR se encuentra en 0,8 cm³/10 min.

- 5 El contenido en monómeros residuales de la masa de moldeo de acuerdo con la invención (masa de moldeo o cuerpo moldeado tal como, p. ej., plancha) se encuentra por debajo de 0,35% en peso, referido al contenido en éster metílico del ácido metacrílico. El contenido en éster metílico del ácido metacrílico se determinó mediante cromatografía de gases en espacio de cabeza. Preferiblemente, el contenido en monómeros residuales de la masa de moldeo de acuerdo con la invención se encuentra por debajo de 0,25% en peso.
Los resultados del ensayo de cambios térmicos en agua caliente según la norma DIN ISO 263:

Ejemplo:	Resultado:
Material de acuerdo con la invención	Ninguna formación de grietas en más de 20 cambios
Material de acuerdo con la invención + 4% de modificador RI, calc. como fase de caucho vulcanizado	Ninguna formación de grietas en más de 20 cambios
PLEXIGLAS® 7H (Comparativo)	muchas grietas finas después de un cambio
PLEXIGLAS® 7H + 5% de modificador RI, calc. como fase de caucho vulcanizado (Comparativo)	4 cambios (intensa formación de grietas)
PLEXIGLAS® 7H + 10% de modificador RI, calc. como fase de caucho vulcanizado (Comparativo)	12 cambios (muchas grietas finas)

- 10 Ensayo de isopropanol en agua caliente

15 Las probetas se secaron a 70°C durante 16 horas y se almacenaron en el desecador hasta el comienzo del ensayo. Comenzando con una temperatura de 55°C, las probetas se almacenaron en el baño de agua durante 10 min. Se retiraron las probetas, se secaron y la superficie de las probetas se humectó con 1 ml de isopropanol. La probeta se cubrió a continuación con un vidrio de reloj. Al cabo de 5 minutos se valoró la formación de grietas. Si no se reconocía formación alguna de grietas en la probeta, el ciclo se prosiguió con una temperatura del agua 5°C superior.

- 20 Se mide la temperatura hasta que se manifiestan por primera vez grietas.

Material:	Resultado
Material de acuerdo con la invención	75°C
Material de acuerdo con la invención + 4% de modificador RI, calc. como fase de caucho vulcanizado	75°C
PLEXIGLAS® 7H (Comparativo)	70°C

- 25 Para fines comparativos, se examinó un PMMA colado con un peso molecular medio de 2 millones y con la siguiente composición. La estabilidad al ensayo de cambios térmicos en agua caliente es bueno; sin embargo, el material es difícil de transformar en virtud de su elevado peso molecular.

Composición:

- 30 98,4 partes en peso de jarabe de PMMA con un contenido en polímeros de 10%
0,2 partes en peso de dióxido de titanio
1,0 partes en peso de pasta de color
0,4 partes en peso de aditivo dispersante
0,05 partes en peso de HALS
35 0,01 partes en peso de reticulante dimetacrilato
0,0025 partes en peso de regulador de mercaptano

- 40 Los ensayos y los ensayos comparativos demuestran que únicamente los productos semiacabados sanitarios de acuerdo con la invención son tanto estables en el ensayo de cambios térmicos en agua caliente, fácilmente transformables y no deformables por calor.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Material sanitario estable a los cambios térmicos en agua caliente a base de un material sintético termoplástico con un contenido en modificador de la resistencia al impacto entre 1 y 15% en masa, referido a la fase de caucho vulcanizado del modificador de la resistencia al impacto, caracterizado porque para la preparación del material sanitario se emplea una masa de moldeo de PMMA a base de metacrilato de metilo con una composición de hasta 4% en peso de comonomeros vinílicos y un peso molecular medio Mw de 130.000 a 190.000 g/mol, y porque la masa de moldeo se elabora mediante extrusión para formar un producto semiacabado en forma de plancha.
- 10 2.- Material sanitario estable a los cambios térmicos en agua caliente según la reivindicación 1, en donde en calidad de comonomeros vinílicos se emplean uno o varios acrilatos de alquilo.
- 3.- Planchas a base del material sanitario según la reivindicación 1 ó 2.
- 15 4.- Platos de ducha a base del material sanitario según la reivindicación 1 ó 2.
- 5.- Bañeras a base del material sanitario según la reivindicación 1 ó 2.
- 6.- Dosel para camas solares a base del material sanitario según la reivindicación 1 ó 2.