

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 061**

51 Int. Cl.:
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08736472 .5**
96 Fecha de presentación: **23.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2147049**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **MASAS TERMOPLÁSTICAS DE MOLDEO CON VISCOSIDAD INDEPENDIENTE DEL TRATAMIENTO.**

30 Prioridad:
07.05.2007 EP 07107618

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
WEBER, Martin;
DATKO, Achim y
LEBER, Ludger

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 061 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

Masas termoplásticas de moldeo con viscosidad independiente del tratamiento.

5 La presente invención hace referencia a una masa termoplástica de moldeo, conteniendo una mezcla de (A) al menos un polímero de metacrilato de metilo, (B) por lo menos un copolímero, (C) al menos un copolímero de injerto, (D) como mínimo un acrilato de polibutilo con un peso molecular entre 1700 y 4000 g/mol (determinado como M_w mediante cromatografía de permeabilidad en gel) como componente (D) y, dado el caso, (E) aditivos convencionales como componente (E). La presente invención se relaciona adicionalmente con un procedimiento para la elaboración de estas masas termoplásticas de moldeo, su empleo y los cuerpos de moldeo obtenibles por esta vía.

Gracias al estado actual de la técnica se conocen ya algunas masas termoplásticas de moldeo.

10 Gracias a la WO 97/08241 se conocen unas masas de moldeo constituidas a partir de un polímero duro de metacrilato de metilo, un polímero duro de monómeros vinilaromáticos y cianuro de vinilo y un copolímero blando de injerto comprendiendo un núcleo de injerto caucho-elástico, una primera cubierta de injerto de un polímero de monómero vinilaromático y alquilmecacrilato, y una segunda cubierta de injerto de un polímero de alquil(met)acrilato. Estas masas de moldeo se caracterizan por una buena tenacidad, alto poder de fluidez, alta fototransmisión, baja
15 proporción de luz dispersada y reducido amarilleo de los bordes. Con respecto a su resistencia química y física frente al influjo de los productos químicos o disolventes, sin embargo, estas masas de moldeo necesitan aún mejorar para algunos ámbitos de aplicación, como por ejemplo para su utilización como envoltorios cosméticos.

La patente WO 2006/018178 A1 muestra unas masas termoplásticas de moldeo, conteniendo una mezcla de un polímero de metacrilato de metilo, un copolímero (obtenible por polimerización de un monómero vinilaromático y un cianuro de vinilo), un copolímero de injerto (obtenible a partir de - un núcleo obtenible a su vez por polimerización de un 1,3-dieno y un monómero vinilaromático, - de una primera cubierta de injerto, obtenible por polimerización de un monómero vinilaromático, un éster C_1-C_8 -alquílico del ácido metacrílico y un monómero reticulante, - de una segunda cubierta de injerto de un polímero de (met)acrilato de alquilo y por lo menos un polímero altamente ramificado o hiperramificado, seleccionado del grupo de los policarbonatos o poliésteres. Estas masas
20 termoplásticas de moldeo tienen propiedades mejoradas de fluencia y desmoldeo; aunque aún necesita mejorarse la resistencia térmica de las masas de moldeo conformes a la patente WO 2006/018178 A1.

La presente invención se basa, por tanto, en el objetivo de proporcionar masas termoplásticas de moldeo a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de monómeros vinilaromáticos y cianuros de vinilo y copolímeros blandos de injerto, que, para un poder de fluidez mejorado, tengan propiedades ópticas como mínimo
30 comparablemente buenas, especialmente una transparencia comparablemente buena y una baja dispersión de la luz, como masas termoplásticas de moldeo comparables del estado de la técnica. Una tarea adicional es proporcionar masas termoplásticas de moldeo, que, junto a un poder de fluidez mejorado, tengan también una reducida dependencia de la viscosidad respecto de las condiciones de tratamiento.

[0006] Estas tareas se resuelven con una masa termoplástica de moldeo, conteniendo una mezcla de

35 (A) al menos un polímero de metacrilato de metilo, obtenible por polimerización de una mezcla, constituida por

(A1) metacrilato de metilo y

(A2) por lo menos un éster C_1-C_8 -alquílico del ácido acrílico, como monómeros

como componente (A),

40 (B) al menos un copolímero, obtenible por polimerización de una mezcla, constituida por

(B1) por lo menos un monómero vinilaromático y

(B2) al menos un cianuro de vinilo, como monómeros

como componente (B)

(C) por lo menos un copolímero de injerto, obtenible a partir de

45 (C1) un núcleo, y

(C2) una primera cubierta de injerto, obtenible por polimerización de una monomérica, formada por

(C21) al menos un monómero vinilaromático,

(C22) por lo menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido metacrílico y dado el caso,

(C23) al menos un monómero reticulante, como monómeros

5 y

(C3) de una segunda cubierta de injerto, obtenible por polimerización de una mezcla de monómeros, compuesta por

(C31) por lo menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido metacrílico y

(C32) al menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido acrílico, como monómeros

10 como componente (C),

(D) al menos un acrilato de polibutilo con un peso molecular de 1700 a 4000 g/mol (determinado como M_w mediante cromatografía de permeabilidad en gel)

como componente (D) y, dado el caso,

(E) aditivos convencionales como componente (E).

15 Las tareas se resuelven también con un procedimiento para la elaboración de las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención, una pieza moldeada conteniendo una masa termoplástica de moldeo conforme a la invención, el empleo de una masa termoplástica de moldeo conforme a la invención para la elaboración de cuerpos moldeados y el empleo de un acrilato de polibutilo con un peso molecular de 1700 a 4000 g/mol (determinado como M_w mediante cromatografía de permeabilidad en gel) para la mejora del poder de fluidez y para la reducción de la dependencia de la resiliencia y de los valores de opacidad de las masas termoplásticas de moldeo.

20 La masas de moldeo conformes a la invención tienen, junto a un poder de fluidez mejorado, también una reducida dependencia de la viscosidad respecto de las condiciones de tratamiento. Se ha descubierto que, al emplear el componente D conforme a la invención, aparece, además del poder de fluidez mejorado, también una reducida dependencia de la resiliencia y del valor de opacidad respecto de las condiciones de inyección. Las masas de moldeo que tengan como componente D un producto con un peso molecular de 1700 al 4000 g/mol (determinado como M_w mediante GPC, eluyente THF, 23 °C, calibración con poliestireno), se caracterizan también por una baja formación de depósitos en el molde.

En una forma de ejecución preferente, la masa termoplástica de moldeo conforme a la invención contiene

30 - componente (A) en una cantidad del 20 al 68,9% en peso, de manera particularmente preferente del 27,5 al 62,3% en peso, en cada caso relativo a la suma de los componentes (A) a (D),

- componente (B) en una cantidad del 20 al 69% en peso, de manera particularmente preferente del 30 al 62,5% en peso, en cada caso relativo a la suma de los componentes (A) a (D),

- componente (C) en una cantidad del 1 al 60% en peso, de manera particularmente preferente del 10 al 45% en peso, en cada caso relativo a la suma de los componentes (A) a (D),

35 - componente (D) en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, de manera particularmente preferente del 0,2 al 3% en peso, relativo a la suma de los componentes (A) a (D) y

- componente (E) en una cantidad del 0 al 20% en peso, de manera particularmente preferente del 0 al 15% en peso, relativo a la suma de los componentes (A) a (D).

40 La suma de los componentes (A) a (D), o bien (A) a (E), presentes en las masas de moldeo, se eleva al 100% en peso.

A continuación se describen de forma más detallada los componentes individuales (A) a (E) de las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención:

Componente (A):

5 Como componente (A), la masa termoplástica de moldeo conforme a la invención contiene al menos un polímero de metacrilato de metilo, obtenible por polimerización de una mezcla constituida por los monómeros (A1) metacrilato de metilo y (A2) al menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido acrílico.

Los polímeros de metacrilato de metilo (A) presentes en las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención son homopolímeros o copolímeros de metacrilato de metilo (MMA) con hasta un 10 % en peso, relativo a (A), de un éster C₁-C₈-alquílico del ácido acrílico.

10 En una forma de ejecución preferente (A1) se encuentra en el componente (A) en una cantidad del 90 al 100% en peso, de manera particularmente preferente del 92 al 98% en peso, y (A2) en una cantidad del 0 al 10% en peso, de manera particularmente preferente del 2 al 8% en peso, en cada caso relativo a (A).

15 Como éster C₁-C₈-alquílico de ácido acrílico (componente A2) puede usarse uno seleccionado del grupo constituido por los acrilatos de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, de n-pentilo, de n-hexilo, de n-heptilo, de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos; preferentemente uno seleccionado de entre los acrilatos de metilo, de etilo, de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos, de manera particularmente preferente acrilato de metilo.

20 Los polímeros de metacrilato de metilo-(MMA) pueden elaborarse por polimerización en sustancia, por disolución o en perlas por métodos conocidos (véase, por ejemplo, el Manual de los Plásticos, Vol. IX, "Polimetacrilatos", Vieweg/Esner, Editorial Carl-Hanser- 1975, páginas 8 - 56) y pueden obtenerse comercialmente. Preferentemente se insertan polímeros de metacrilato de metilo, cuyos valores medios M_w de las masas molares se encuentren en el rango de 60.000 al 300.000 g/mol (determinado por dispersión de la luz en cloroformo).

Componente B:

El componente (B) es un copolímero constituido por al menos un monómero vinilaromático (B1) y al menos un cianuro de vinilo (B2), como monómeros.

25 En una forma de ejecución preferente, (B1) se encuentra en el componente (B) en una cantidad del 75 al 88% en peso, de manera particularmente preferente del 79 al 85% en peso; y (B2) en una cantidad del 12 al 25% en peso, de manera particularmente preferente del 15 al 21% en peso, en cada caso relativo a (B).

30 Como monómero vinilaromático (componente B1) puede usarse estireno, estireno sustituido de una a tres veces con radicales C₁-C₈-alquílicos como p-metilestireno o tert.-butilestireno, así como α-metilestireno, preferentemente estireno.

Como cianuro de vinilo (componente B2) puede emplearse acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo.

Por fuera del rango indicado anteriormente de la composición del componente (B), a temperaturas de tratamiento superiores a 240 °C se obtienen generalmente masas de moldeo opacas, que tienen estrías.

35 Los copolímeros (B) pueden elaborarse por procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización en sustancia, por disolución, suspensión o emulsión, preferentemente mediante polimerización por disolución, véase la GB-A 14 72 195. Se prefieren los copolímeros (B) con masas molares M_w de 60.000 a 300.000 g/mol, determinadas por dispersión de la luz en dimetilformamida.

Componente C:

40 Como componente (C) se emplea un copolímero de injerto constituido por un núcleo (C1) y dos cubiertas de injerto (C2) y (C3) aplicadas sobre éste.

45 En una forma de ejecución preferente, (C1) se halla en el componente (C) de las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención en una cantidad del 60 al 90% en peso, de manera particularmente preferente del 70 al 80% en peso; (C2) en una cantidad del 5 al 20% en peso, de manera particularmente preferente del 10 al 15% en peso y (C3) en una cantidad del 5 al 20% en peso, de manera particularmente preferente del 10 al 15% en peso, en cada caso relativo a (C).

El núcleo (C1) puede obtenerse, en una forma de ejecución preferente, por polimerización de una mezcla monomérica constituida por los monómeros

(C11) del 65 al 90% en peso, relativo a (C1), de un 1,3-dieno,

(C12) del 10 al 35% en peso, relativo a (C1), de un monómero vinilaromático, y

5 (C13) del 0 al 5% en peso, relativo a (C1), de un polímero de aglomeración.

El núcleo (C1) puede obtenerse por polimerización de una mezcla monomérica, integrada por los componentes (C11) y (C12) en una forma de ejecución conforme a la invención y por los componentes (C11), (C12) y (C13), en otra forma de ejecución, en cada caso como monómeros.

10 Si no hay (C13) en la mezcla monomérica, encontramos (C11) preferentemente en una cantidad del 65 al 90% en peso, de manera particularmente preferente del 70 al 85% en peso, y (C12) en una cantidad del 10 al 35% en peso, de manera particularmente preferente del 15 al 30% en peso, en cada caso relativo a (C1).

15 Si hubiera (C13) en la mezcla monomérica, habría (C11) preferentemente en una cantidad del 65 al 89,9% en peso, de manera particularmente preferente del 70 al 84,5% en peso, (C12) en una cantidad del 10 al 34,9% en peso, de manera particularmente preferente del 15 al 29,5% en peso, y (C13) en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, preferentemente 0,5 al 2% en peso, en cada caso relativo a (C1).

El núcleo (C1) representa la base de injerto y tiene un índice de hinchamiento QI de 15 a 50, especialmente de 20 a 40, determinado por medición del hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

Como 1,3-dieno (componente C11) del núcleo de copolímero de injerto puede usarse butadieno y/o isopreno.

20 Como monómero vinilaromático (componente C12) puede emplearse estireno o preferentemente estireno sustituido en el núcleo con un grupo C₁-C₈-alquílico, preferentemente en posición α-, o también varios grupos C₁-C₈-alquílicos, preferentemente metilo.

25 Como polímero de aglomeración (componente C13) pueden usarse sustancias conocidas por los expertos y descritas, por ejemplo, en la WO 01/83574, WO 02/10222 o DE-A 24 27 960. Como polímero de aglomeración resultan apropiadas por ejemplo las dispersiones de polímeros de éster acrílico, preferentemente de copolímeros de acrilato de etilo y metacrilamida, en las que la proporción de metacrilamida se eleva a del 0,1 al 20% en peso, relativo al copolímero. La concentración del polímero de éster acrílico en la dispersión del polímero de aglomeración se eleva preferentemente a del 3 al 40% en peso, de manera particularmente preferente del 5 al 20% en peso.

30 La elaboración del núcleo (C1) sucede por procedimientos conocidos por los expertos y descritos, por ejemplo en la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros (Polymer Science and Engineering), Vol. 1, pág. 401 y siguientes. En ausencia de (C13), se elabora un núcleo a partir de los componentes (C11) y (C12) por procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo por polimerización por emulsión. Este núcleo tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, y un tamaño medio de partícula D₅₀ generalmente en el rango de 30 al 240 nm, preferentemente de 50 al 180 nm.

35 Si hay componente (C13) en el núcleo de injerto, en una segunda etapa por procedimientos conocidos por los expertos y descritos, por ejemplo, en Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering), Vol. 1, pág. 401 y siguientes, tiene lugar la transformación del núcleo obtenido en la primera etapa con el polímero de aglomeración (C13), obteniéndose el núcleo (C1) con un tamaño medio de partícula D₅₀ en el rango de 300 al 400 nm, preferentemente de 320 al 380 nm, de manera particularmente preferente de 340 al 360 nm. El tamaño de partícula D₅₀ se determina mediante ultracentrifuga analítica según el método de W. Scholtan y H. Lange, Coloide-Z., y Z.-Polímeros 250 (1972), páginas 782 a 796 como media ponderada del tamaño de partícula. En presencia del componente (C13), el núcleo (C1) tiene una distribución monomodal del tamaño de partícula.

Sobre el núcleo (C1) se aplica la primera cubierta de injerto (C2), que contiene los monómeros (C21), (C22) y, dado el caso, (C23).

45 Como monómero vinilaromático (componente C21) puede emplearse estireno o preferentemente estireno sustituido en el núcleo con uno o también varios grupo(s) C₁-C₈-alquílicos, preferentemente metilo, preferentemente en posición α.

Como éster C₁-C₈-alquílico del ácido metacrílico (componente C22) se emplea metacrilato de metilo conforme a la invención (MMA), metacrilato de etilo, n-, de i-propilo, de n-butilo, de isobutilo, de sec.-butilo, de tert.-butilo, metacrilato de pentilo, de hexilo, de heptilo, acrilato de octilmetilo o metacrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros, prefiriéndose particularmente el metacrilato de metilo.

- 5 Como monómeros (C23) pueden emplearse monómeros de acción reticulante convencionales, así fundamentalmente di- o polifuncionales comonómeros, especialmente alquilenglicoldi(met)acrilatos como di(met)acrilato de etilen-, Propilen- y Butilenglicol, metacrilato alílico, (met)acrilatos de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita o vinilbenzoles como di- o trivinilbenzol. Se emplean preferentemente dimetacrilato de butilenglicol, diacrilato de butilenglicol y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo en forma de mezcla isomérica; de manera
10 particularmente preferente el acrilato de dihidrodiciclopentadienilo en forma de mezcla isomérica.

Sobre la primera cubierta de injerto (C2), por otra parte, se aplica una segunda cubierta de injerto (C3), que contiene los monómeros (C31) y (C32).

Los monómeros (C31) son ésteres C₁-C₈-alquílicos del ácido metacrílico, en los que el monómero (C32) es un éster C₁-C₈-alquílico del ácido acrílico.

- 15 Como ésteres C₁-C₈-alquílicos de ácido metacrílico (monómeros C31) se emplean metacrilatos de metilo conformes a la invención (MMA), metacrilatos de etilo, de n-, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec.-butilo, metacrilato de tert.-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, o metacrilato de 2-etilhexilo o acrilato de octilmetilo, así como mezclas de estos monómeros, , prefiriéndose particularmente el metacrilato de metilo.

- 20 Como ésteres C₁-C₈-alquílicos de ácido acrílico (monómeros C32) pueden emplearse acrilatos de metilo (MA), de etilo, de propilo, n-butilacrilato, acrilato de isobutilo, acrilato de sec.-butilo, acrilato de tert.-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo o acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros entre ellos, prefiriéndose particularmente el acrilato de metilo.

- 25 La elaboración de ambas cubiertas de injerto (C2) y (C3) sucede en presencia del núcleo (C1) por métodos conocidos en la literatura, especialmente mediante polimerización por emulsión (Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros, Vol. 1, página 401 y siguientes). Por el denominado procedimiento de siembra así aplicado no se forma ninguna nueva partícula en la elaboración de ambas cubiertas de injerto. Además, el procedimiento de siembra posibilita determinar el número y tipo de partículas en ambas etapas de injerto a través de la cantidad y tipo de emulgente empleado. La polimerización por emulsión es desencadenada generalmente por
30 iniciadores de la polimerización.

En la polimerización por emulsión pueden emplearse emulgentes ionógenos y no ionógenos.

Son emulgentes apropiados, por ejemplo: sulfosuccinato dioctilsódico, laurilsulfato sódico, dodecilbencenosulfonato sódico, sulfonatos de alquilfenoxipolietileno y sales de ácidos carbónicos y sulfónicos de cadena larga.

- 35 Como emulgentes noionógenos son apropiados, por ejemplo éter poliglicólico de alcohol graso, éter poliglicólico de alquilarilo, monoetanolamidas de ácido graso así como aminas y amidas etoxiladas de ácido graso.

Relativo al peso total del copolímero por emulsión de injerto, la cantidad total de emulgente es preferentemente del 0,05 al 5% en peso.

- 40 Como iniciadores de la polimerización pueden emplearse peroxodisulfatos de amonio- y alcalinos como el peroxodisulfato de potasio, así como sistemas iniciadores combinados como persulfato sódico, hidrosulfito sódico, persulfato de potasio, sulfoxilato sódico de formaldehído y peroxodisulfato de potasio, sulfato ditionita sódica de hierro(II), pudiendo la temperatura de polimerización, en el caso de losperoxodisulfatos amónicos y alcalinos a activar térmicamente, tener un valor de 50 a 100 °C y para las combinaciones de iniciadores, efectivas como sistemas redox, inferiores, quizás en el rango de 20 a 50 °C.

- 45 La cantidad total de iniciador se encuentra preferentemente entre el 0,02 y el 1,0% en peso, relativo al polímero por emulsión final.

- Tanto en la elaboración de la etapa básica, es decir, del núcleo (C1), como también en la elaboración de ambas etapas de injerto, es decir, de ambas cubiertas de injerto (C2) y (C3), pueden usarse además reguladores de la polimerización. Como reguladores de la polimerización pueden utilizarse, entre otros, los alquilmercaptanos como por ejemplo n- o tert.-dodecilmercaptano. Los reguladores de la polimerización se emplean generalmente en una
50 cantidad del 0,01 al 1,0% en peso, relativo a la respectiva etapa.

En adelante, el copolímero por emulsión de injerto a emplear conforme a la invención se elabora depositando previamente una mezcla acuosa, constituida por monómeros, reticulante, emulgente, iniciador, regulador y un sistema buffer en un reactor inertizado con nitrógeno, inertizándola en frío con agitación y llevándola entonces en el transcurso de de 15 a 120 minutos a la temperatura de polimerización. Finalmente se polimeriza hasta una conversión de como mínimo un 95%. Los monómeros, reticulante, emulgente, iniciador y regulador pueden incorporarse también completa o parcialmente como corriente de las muestras acuosas.

Dado el caso, tras un tiempo de reacción de de 15 a 120 minutos se producen las etapas (C2) y (C3) mediante polimerización por emulsión con concurrencia de los monómeros en de la etapa (C1) ya formada.

El aislamiento del copolímero por emulsión de injerto del látex obtenido sucede de manera conocida por precipitación, filtrado y secado final. Para la precipitación pueden emplearse por ejemplo disoluciones acuosas de sales inorgánicas como cloruro sódico, sulfato sódico, sulfato de magnesio y cloruro de calcio, disoluciones acuosas de sales del ácido fórmico como los formiatos de magnesio, calcio y zinc, disoluciones acuosas de ácidos inorgánicos como el sulfúrico o fosfórico, así como disoluciones acuosas amoniacaes y amínicas, así como otras disoluciones acuosas alcalinas, por ejemplo los hidróxidos sódico y de potasio. La precipitación puede verificarse no obstante también por métodos físicos, por ejemplo precipitación por frío, precipitación de corte, precipitación por vapor.

El secado puede verificarse, por ejemplo, por frío, por atomizado, en lecho fluidizado y por aire circulante.

El copolímero de injerto por emulsión precipitado puede elaborarse también sin secado.

El copolímero de injerto (C) tiene preferentemente un índice de hinchamiento QI de 10 a 40, especialmente de 12 a 35. El índice de hinchamiento se determina por medición del hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

Componente D:

En las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención se emplea como componente D, al menos, un acrilato de polibutilo, con un peso molecular de 1700 al 4000 g/mol (determinado como M_w mediante cromatografía de permeabilidad en gel).

La elaboración de los acrilato de polibutilos sucede por polimerización radical, pudiendo emplearse azocompuestos o peróxidos como iniciadores. La elaboración de tales compuestos se describe, por ejemplo, en la Enciclopedia de la Ciencia e Ingeniería de los Polímeros (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering), H.F. Mark (Ed.) J. Wiley&Sons, New York, 1985, páginas 265 y siguientes, procedimientos para la elaboración se describen asimismo en el mismo documento a partir de la página 269 y siguientes. Los acrilatos de polibutilo pueden contener hasta un 40% en peso, preferentemente hasta un 20% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables. Los comonómeros preferentes se seleccionan del grupo constituido por los acrilatos, metacrilatos, estireno o sus derivados, anhídrido maleico, acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Preferentemente se emplean acrilato de polibutilos que se encuentran fluidos a temperatura ambiente.

Componente E:

En las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención puede haber, dado el caso, aditivos convencionales como componente E. Si hay componente E, se encuentra preferentemente en una cantidad del 0 al 20% en peso, de manera particularmente preferente del 0 al 10% en peso, en cada caso relativo a la suma de los componentes (A) a (D).

Como componente E pueden usarse todos los aditivos para masas termoplásticas de moldeo conocidos por los expertos. En una forma de ejecución preferente, se emplean aditivos que se disuelvan bien en los componentes (A) a (D), o sea que sean muy miscibles con estos. Son aditivos particularmente preferentes los colorantes, estabilizantes, lubricantes y antiestáticos.

Como estabilizantes son apropiados, por ejemplo, los fenoles 2,6-disustituidos o forfitos orgánicos. Se prefieren las mezclas de como mínimo un fenol 2,6- disustituido y como mínimo un forfito orgánico. Estas mezclas se describen extensamente en el documento WO 98/45365 (allí como componente C), al que se hace aquí referencia expresa.

Preferentemente, se recurre a fenoles 2,6-disustituidos, que tengan en 2ª y/o 6ª posición un átomo cuaternario de carbono, directamente conectado con el anillo aromático. Como tales sustituyentes se emplean los grupos t-butilo y 1'-metilciclohexilo. Son 2,6-difenoles apropiados, por ejemplo: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, ésteres del ácido 1,6-trietilen-glicolbis-[3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)-propiónico], productos butilados de reacción de p-cresol y dicitlopentadieno, por ejemplo según el CAS Reg.-No. [68610-51-51], 2,2'-metilen-al-(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-

metilen-al-[4-metil-6-(1 -metil-ciclohexil)fenol], 2,2'-Iso-butilideno-bis-(4,6-dimetilfenol), tocoferol, éster pentaeritrita ácido tetraquis-[3-(3,5-al-1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-propiónico] así como especialmente propionato de octadecil-3-[3,5-di-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilo] y éster de ácido bis-[3-(3,5-di-(1,1-dimetiletil)- 4-hidroxifenil)propiónico y 1,6-hexanodiol].

- 5 Los 2,6-difenoles indicados pueden emplearse solos o en mezcla. Se utilizan preferentemente en cantidades del 0,02 al 5, particularmente del 0,05 al 1 y especialmente del 0,1 al 0,5% en peso, relativo al peso total de la mezcla polimérica.

10 Como fosfitos orgánicos se emplean preferentemente los fosfitos de triisooctilo, de trisodécilo, de trilaurilo, de diisooctilfenilo, de diisodécilfenilo, de dilaurilfenilo, de isooctildifenilo, de difenilsodécilo, de difenillaurilo, difosfito de al-lauril-pentaeritrita- o al-estearil-pentaeritrita o sus mezclas.

Los fosfitos orgánicos comprendidos se emplean preferentemente en cantidades de 0,02 al 5, particularmente del 0,05 al 1 y especialmente del 0,1 al 0,5% en peso, relativo al peso total de la mezcla polimérica.

15 La elaboración de las masas de moldeo conformes a la invención a partir de los componentes (A), (B), (C), (D) y dado el caso (E) sucede por procedimientos conocidos por los expertos, por ejemplo mezclando los componentes en la masa fundida con dispositivos conocidos por los expertos a temperaturas en el rango de 200 a 300 °C, especialmente de 200 a 280 °C. La presente invención se relaciona también con un procedimiento para la elaboración de una masa termoplástica de moldeo conforme a la invención mezclando los componentes (A) a (D) y, dado el caso, (E) en la masa fundida, preferentemente a temperaturas en el rango de 200 a 300 °C, particularmente de 200 a 280 °C.

20 La presente invención se relaciona también con una pieza moldeada, conteniendo una masa termoplástica de moldeo conforme a la invención.

Las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención se caracterizan especialmente por sus buenas propiedades mecánicas y ópticas. Particularmente, la resistencia al impacto es independiente de las condiciones de tratamiento.

25 La presente invención se relaciona también con el empleo de las masas termoplásticas de moldeo conformes a la invención para la elaboración de cuerpos moldeados.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos conformes a la invención y los ejemplos comparativos se elaboran, en cada caso, masas termoplásticas de moldeo y se determinan las siguientes propiedades:

30 Índice de Refracción n_D [adimensional]:

35 Los índices de refracción (n_{D-C}), (n_{D-A}) y (n_{D-B}) se miden en láminas, que se prensa previamente durante 2 min a partir de los respectivos polímeros en una prensa IWK- a 200 °C y una presión de 3 a 5 bares y, a continuación, se prensa posteriormente a 200 °C y 200 bar durante 3 min. Las mediciones se efectúan a 20 °C con un refractómetro Abbé, según los métodos de medición de los índices de refracción en los cuerpos sólidos (véase la Enciclopedia Ullmanns de la Química Industrial, Vol. 2/1, pág. 486, Editorial E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, Munich-Berlín 1961).

40 Las probetas se elaboran mediante moldeo por inyección a 250 °C de temperatura de la masa fundida y 60 °C de temperatura de la herramienta. Para mostrar la independencia de determinadas propiedades del material en diversas condiciones, se elaboran probetas para la medición de la resiliencia y de las propiedades ópticas también a 230 y 270 °C de temperatura de la masa fundida.

MVR [ml/10']:

Como medida para el poder de fluidez se determina el índice de fluidez volumétrica (Meltvolume Rate (MVR)) 220/10 conforme a la DIN EN ISO N33.

Resiliencia a_k [kJ/m²]:

45 La resiliencia a_k se determina conforme a la ISO 179 1eA(F) a 23 °C.

Trabajo de ruptura W_s [Nm]:

ES 2 376 061 T3

El trabajo de ruptura se determina en placas de tamaño 60 mm * 60 mm * 2 mm conforme a la ISO 6603.

Transmisión T [%]:

La transmisión se determina conforme a la DIN 53236 en placas con un grosor de 2 mm.

Nebulosidad [%]:

- 5 Como medida para la dispersión de la luz se determina el factor de nebulosidad conforme a la ASTM D 1003 en probetas con un grosor de 2 mm.

Vicat B [°C]:

La temperatura de reblandecimiento Vicat B se determina conforme a la ISO 306 en varillas ISO.

Formación de Depósitos en el Molde:

- 10 Tras la elaboración de 100 varillas ISO se inspeccionó cualitativamente la superficie de la herramienta. O ningún depósito; + ligero depósito; ** fuerte depósito

Elaboración de las Masas de Moldeo:

- 15 Como componente A se emplea un copolímero constituido por un 95,5% en peso de metacrilato de metilo y un 4,5% en peso de acrilato de metilo con un índice de viscosidad VZ de 70 ml/g (determinado como disolución al 0,5% en peso en dimetilformamida a 23 °C conforme a la DIN 53727) y un índice de refracción de 1,4921.

Como componente B se emplea un copolímero formado por un 81% en peso de estireno y un 19% en peso de acrilonitrilo con un índice de viscosidad VZ de 62 ml/g (determinado como disolución al 0,5% en peso en dimetilformamida a 23 °C conforme a la DIN 53727) y un índice de refracción de 1,5732.

- 20 El componente C se elabora tal y como sigue: en una primera etapa se elaboran núcleos de injerto C1, en los que, en cada caso, se inertiza a continuación con nitrógeno una disolución constituida por 186 partes en peso de agua, 0,36 partes en peso de bicarbonato sódico, 0,30 partes en peso de peroxodisulfato potásico y 0,55 partes en peso de estearato potásico y se tempera a 70 °C. Seguidamente se añaden con agitación y durante 5 h una mezcla de 1 parte en peso de tert.-dodecilmercaptano y 100 partes en peso de una mezcla de butadieno y estireno de composición 73/27% en peso, relativo a C1. Se polimeriza hasta alcanzar una conversión de como mínimo el 95%.
- 25 Los núcleos de injerto C1 así obtenidos, a partir de un 73% en peso de butadieno y un 27% en peso de estireno, tienen un tamaño medio de partícula D_{50} de 130 nm y un índice de hinchamiento QI de 23.

A partir de las mezclas de reacción obtenidas en la primera etapa y conteniendo los núcleos de injerto C1 se elaboran die copolímeros de injerto C, en cada caso por copolimerización de injerto en dos etapas de la forma descrita a continuación

- 30 Aquí se emplean las siguientes abreviaturas:

Bu	butadieno
S	estireno
MMA	metacrilato de metilo
BA	acrilato de butilo
DCPA	acrilato de dihidrociclopentadieno

- 35 Se precarga la mezcla de reacción conteniendo en cada caso las partes en peso de núcleos de injerto C1 indicadas en la tabla 1 y se inertiza con nitrógeno. Seguidamente se le adicionan, en cada caso, 0,1 partes en peso de estearato potásico y 0,04 partes en peso de peroxodisulfato potásico en 10 partes en peso de agua. esta mezcla se hace reaccionar en cada caso a 70 °C durante 1,5 h con una mezcla de los monómeros que conforman la primera cubierta de injerto C2, estando integrada la última mezcla citada por, en cada caso, las partes en peso de S, MMA y DCPA indicadas en la tabla 1. Tras el fin de la adición, continúa la polimerización durante 15 min para la construcción de la primera cubierta de injerto C2.

- 40 A las mezclas de reacción así obtenidas se les añaden, en cada caso, durante la primera 1,5 h, las partes en peso indicadas en la tabla 1 de una mezcla de los monómeros que conforman la segunda cubierta de injerto C3, estando integrada la última mezcla citada en cada caso por, en cada caso, las partes en peso de MMA y BA indicadas en la tabla. La polimerización continúa seguidamente otros 60 minutos para la construcción de la segunda cubierta de

ES 2 376 061 T3

injerto C3. Seguidamente, se añaden, en cada caso, adicionalmente 0,04 partes en peso de peroxodisulfato potásico en 10 partes en peso de agua y se polimeriza ulteriormente durante 1,5 h.

Los copolímeros de injerto C así obtenidos se aíslan después por precipitación con una disolución al 1% en peso de sulfato de magnesio y se secan en el vacío durante 24 h tras lavarlos con agua a 60 °C.

5

Tabla 1 Composición C

C1*	Composición C1**	C2*	Composición C2**	C3*	Composición C3**
80	73 Bu 27 S	10	32,7 S 65,3 MMA 2 DCPA	10	85 MMA 15 BA
<p>* partes en peso de los componentes C1, C2 y C3, de los que se componen los copolímeros de injerto C, valiendo la suma de las partes en peso de C1, C2 y C3 hasta 100 partes en peso.</p> <p>** partes en peso y tipo de monómeros, de los que se componen los respectivos componentes C1, C2 y C3, valiendo la respectiva suma hasta 100.</p>					

Componente DV1 (Comparación)

Acrilato de polibutilo con un peso molecular de 1500 g/mol (determinado como M_w mediante GPC, eluyente THF, 23 °C, calibración con poliestireno).

10 Componente D1 (Conforme a la Invención)

Acrilato de polibutilo con un peso molecular de 1900 g/mol (determinado como M_w mediante GPC, eluyente THF, 23 °C, calibración con poliestireno).

Componente D2 (Conforme a la Invención)

15 Acrilato de polibutilo con un peso molecular de 3200 g/mol (determinado como M_w mediante GPC, eluyente THF, 23 °C, calibración con poliestireno).

Componente DV2 (Comparación)

Acrilato de polibutilo con un peso molecular de 4400 g/mol (determinado como M_w mediante GPC, eluyente THF, 23 °C, calibración con poliestireno).

Componente V3 (Comparación)

20 En un matraz de tres cuellos, provisto de agitador, enfriador de reflujo y termómetro interno wird, se mezcla 1 mol de glicerina x 7,5 PO con 1 mol de Dietilcarbonato y se añade 250 ppm, relativo al alcohol, K_2CO_3 como catalizador. La mezcla se calienta seguidamente con agitación a 140 °C, y se agita 2 h a esa temperatura. Con una duración progresiva de la reacción, se reduce la temperatura de la mezcla de reacción determinada por la incipiente refrigeración por evaporación del monoalcohol liberado. A continuación se cambia el enfriador de reflujo por un enfriador ascendente, se separa etanol por destilación y se eleva lentamente la temperatura de la mezcla de reacción a 180 °C.

25 En el producto de reacción se determina el peso molecular como sigue: media ponderada M_w y media aritmética M_n , por cromatografía de permeabilidad en gel a 20 °C con cuatro columnas conectadas en serie (2 x 1000 A, 2 x 10.000 A), cada columna de 600 mm * 7,8 mm tipo PL-Gel del Fab. Fenomenex; eluyente dimetilacetamida 0,7 ml/min, metacrilato de polimetilo estándar.

30 El policarbonato así obtenido tiene un peso molecular M_w de 4400 g/mol, un peso molecular M_n de 2000 g/mol, una viscosidad a 23 °C de 2500 mPas y un índice de OH de 177 mg/g de KOH.

A partir de las partes en peso de de los componentes A, B y C indicadas en la tabla 2, se elaboran, en una masa fundida a temperaturas de 250 °C, las masas de moldeo indicadas en la tabla 2.

Tabla 2

	Número De Ensayo					
	V1	V2	3	4	V3	V4
Componente	Partes en peso					
A	33,7	32,7	32,7	32,7	32,7	32,7
B	36,3	35,3	35,3	35,3	35,3	35,3
C	30	30	30	30	30	30
DV1	0	2	-	-	-	-
D1	0	-	2	-	-	-
D2	0	-	-	2	-	-
DV2	0	-	-	-	2	-
V3	0	-	-	-	-	2
Parámetro	Valores de medición					
MVR	14,3	21,2	19,1	18,3	14,9	16,8
A _k a 230 °C	8,7	10,4	14,2	14,6	11,4	8,9
A _k A 250 °C	14,9	12,2	15,1	15,2	13,5	13,9
A _k 270 °C	17,1	15,2	16,9	16,0	16,8	16,2
Ws	24,1	21,1	22,5	22,9	23,1	15,0
T	90,0	90,2	90,5	90,4	90,2	90,2
Nebulosidad a 230 °C	6,7	5,6	4,6	5,1	6,0	6,7
Nebulosidad a 250 °C	7,1	6,0	4,9	5,4	6,8	7,5
Parámetro	Valores de medición					
Nebulosidad a 270 °C	10,2	7,4	5,5	6,0	8,2	9,1
Vicat B	90,4	88,1	88,7	88,8	89,2	85,6
Formación de Depósitos en el Molde	0	++	0	0	0	0

Los ejemplos prueban, que la masas de moldeo conformes a la invención han mejorado el poder de fluidez y poseen buenas propiedades ópticas (alta transparencia, baja nebulosidad). La masas de moldeo conformes a la invención se caracterizan además también por resiliencia y propiedades ópticas independientes del tratamiento.

5

REIVINDICACIONES

1. Masas termoplásticas de moldeo, conteniendo una mezcla de

(A) al menos un polímero de metacrilato de metilo, obtenible por polimerización de una mezcla, constituida por

5 (A1) metacrilato de metilo y

(A2) al menos un C1-C6-alquiléster del ácido acrílico, como monómeros

como componente (A),

(B) al menos un copolímero, obtenible por polimerización de una mezcla, constituida por

(B1) al menos un monómero vinilaromático y

10 (B2) al menos un cianuro de vinilo como monómeros,

como componente (B),

(C) al menos un copolímero de injerto, obtenible a partir de

(C1) un núcleo, y

15 (C2) una primera cubierta de injerto, obtenible por polimerización de una mezcla monomérica constituida por

(C21) al menos un monómero vinilaromático,

(C22) al menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido metacrílico

(C23) opcionalmente, al menos un monómero reticulante, como monómeros,

y,

20 (C3) una segunda cubierta de injerto, obtenible por polimerización de una mezcla monomérica formada por

(C31) al menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido metacrílico y

(C32) al menos un éster C₁-C₈-alquílico del ácido acrílico, como monómeros

como componente (C),

25 (D) al menos un acrilato de polibutilo con un peso molecular de 1700 al 4000 g/mol (determinado como M_w mediante cromatografía de permeabilidad en gel) como componente (D) y

(E) opcionalmente, aditivos convencionales, como componente (E).

2. Masas termoplásticas de moldeo según la Reivindicación 1, caracterizadas por contener

30 - componente (A) en una cantidad del 20 al 68,9% en peso, en relación a la suma de los componentes (A) a (D).

- componente (B) en una cantidad del 20 al 69% en peso, en relación a la suma de los componentes (A) a (D).

- componente (C) en una cantidad del 1 al 60% en peso, en relación a la suma de los componentes (A) a (D).

ES 2 376 061 T3

- componente (D) en una cantidad del 0,1 al 5% en peso, en relación a la suma de los componentes (A) a (D), y

- componente (E) en una cantidad del 0 al 20% en peso, en relación a la suma de los componentes (A) a (D).

- 5 3. Masas termoplásticas de moldeo según la Reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque en el componente (A) se encuentran presentes (A1) en una cantidad del 90 al 100% en peso y (A2) en una cantidad del 0 al 10% en peso, en cada caso en relación a (A).
- 10 4. Masas termoplásticas de moldeo conformes a una de las Reivindicaciones 1 al 3, caracterizadas porque en el componente (B), se encuentran presentes (B1) en una cantidad del 75 al 88% en peso y (B2) en una cantidad del 12 al 25% en peso, en cada caso relativo a (B).
5. Masas termoplásticas de moldeo conformes a una de las Reivindicaciones 1 al 4, caracterizadas porque en el componente (C) se encuentra presente (C1) en una cantidad del 60 al 90% en peso, (C2) en una cantidad del 5 al 20% en peso y (C3) en una cantidad del 5 al 20% en peso, en cada caso en relación a (C).
- 15 6. Procedimiento para la elaboración de una masa termoplástica de moldeo conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 5, mezclando los componentes (A) a (D) y, dado el caso, (E) en la masa fundida.
7. Procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque el mezclado se efectúa a una temperatura de 200 a 300 °C.
8. Empleo de una masa termoplástica de moldeo conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 5 para la elaboración de cuerpos moldeados.