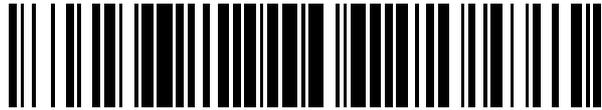


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 965**

51 Int. Cl.:

C08F 8/30 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2009 E 09766068 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2288627**

54 Título: **Composición que contiene un polímero (met)acrílico y un copolímero portador de grupos asociativos**

30 Prioridad:

17.06.2008 FR 0853982

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.04.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes , FR y
CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DUFAURE, NICOLAS;
TOURNILHAC, FRANÇOIS-GENES;
HIDALGO, MANUEL y
LEIBLER, LUDWIK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 965 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

Composición que contiene un polímero (met)acrílico y un copolímero portador de grupos asociativos

La presente invención se refiere a nuevas composiciones químicas a base de polímero (met) acrílico y de copolímero portador de grupos asociativos.

5 Los materiales denominados supramoleculares son materiales constituidos de compuestos asociados por enlaces no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, iónicos y/o hidrófobos. Se puede tratar en particular de polímeros sobre los cuales se injertan algunos grupos asociativos, susceptibles de unirse por enlaces de hidrógeno cooperativos. Una ventaja de estos materiales es que estos enlaces físicos son reversibles, en particular, bajo la influencia de la temperatura o por la acción de un disolvente selectivo. La facilidad de empleo y/o las propiedades de los polímeros, tales como las propiedades mecánicas, reológicas, térmicas, ópticas, químicas, fisico-químicas, se pueden, por lo tanto, encontrar mejoradas por el injerto de estos grupos asociativos. Estos últimos pueden también conferir las propiedades de polímeros de gran peso a polímeros de más bajo peso que son más fáciles de emplear.

10 El documento de la patente de EE.UU. nº 2.980.652 revela así un producto resultante de la reacción de un resto portador de grupos asociativos imidazolidona sobre un copolímero procedente de la copolimerización de algunos monómeros con funciones anhídridos, el anhídrido maleico o el anhídrido itacónico o el anhídrido citracónico, con al menos un monómero etilénico insaturado. Se indica que este producto tiene una buena adhesión a los metales, vidrio y materias plásticas. El Ejemplo 9 revela más concretamente el producto de la reacción de la N-aminoetil-2-imidazolidona (UDETA) sobre un copolímero de anhídrido maleico y de metacrilato de metilo. Este producto se formula en una laca que se puede pulverizar sobre los paneles de acero (Ejemplos 14 y 15).

15 Por otra parte, el documento de la solicitud de patente internacional nº WO 2006/016041 revela polímeros injertados por grupos asociativos que permiten conferirles un módulo elástico más elevado y una mejor resistencia a los disolventes. En este documento, cadenas macromoleculares llevan grupos asociativos. Dos modos de preparación principales permiten obtener tales materiales.

20 En un caso, un polímero portador de grupos reactivos (tales como ácido, epoxi o anhídrido) es injertado por una molécula que lleva un grupo asociativo a base de imidazolidona y un grupo reactivo (amina, alcohol...). Este injerto se puede realizar bien sea en vía disolvente, o bien en una etapa de extrusión reactiva. Este procedimiento no se puede, por lo tanto, aplicar sino sobre polímeros que llevan funciones reactivas.

25 Una segunda vía consiste en introducir los grupos reactivos en la etapa de polimerización. Se utilizan algunos monómeros metacrílicos portadores de grupos asociativos como comonómeros. Comparativamente al método anteriormente descrito, esta técnica permite obtener una más amplia elección de polímeros (met) acrílicos portadores de grupos asociativos. Sin embargo la modificación directa por copolimerización, para ser óptima, implica un buen control de los pesos moleculares y de la distribución de los pesos moleculares, así como la tasa y distribución de grupos asociativos en las cadenas modificadas, lo que es a menudo complicado y costoso. Este tipo de procedimiento implica también una organización industrial pesada, la obtención de polímeros injertados por grupos asociativos de pesos y de tasas de injerto diferentes que implican numerosos grados.

30 En este contexto, la firma solicitante se interesó por los medios que permiten modificar por la química supramolecular polímeros (met) acrílicos tales como el PMMA con el fin de mejorar sus propiedades, sin intentar modificar la totalidad o la casi totalidad de las cadenas macromoleculares del material.

35 Es el mérito de la firma solicitante poner a punto una composición química que permite conducir a un material de tipo supramolecular a base de polímero (met) acrílico, que presenta propiedades mejoradas que conservan al mismo tiempo una mayoría de las cadenas polímeras libres de grupos asociativos. Para alcanzar este objetivo, la firma solicitante se imaginó una "modificación indirecta" de un polímero (met) acrílico tal como el PMMA, por mezcla, durante su empleo, con un copolímero rico en monómeros que después de la polimerización dan mezclas compatibles con el polímero (met) acrílico y que lleva, por otra parte, grupos asociativos. Es así posible obtener una mezcla homogénea altamente compatible de polímeros y transportar indirectamente grupos asociativos en un polímero (met) acrílico con el fin de conferirle distintas propiedades.

40 La elección de polímeros (met) acrílico que puede ser modificada es así muy amplia, y puede ser efectuada por simple mezcla. El usuario que desea modificar tal polímero no tiene así que proceder directamente a una extrusión reactiva del polímero que se debe modificar, ni a realizar una copolimerización directamente para obtener la modificación deseada, sino mucho más simplemente añadir a su material polimérico (met) acrílico a modificar tal como el PMMA, un copolímero rico en monómeros que después de la polimerización da mezclas compatibles con el polímero (met) acrílico y que lleva por otra parte grupos asociativos.

45 Más concretamente, se puso de relieve que el polímero portador de los grupos asociativos permite conferir al polímero (met) acrílico a modificar tal como el PMMA propiedades de resistencias a la deformación y a los disolventes mejorados y puede eventualmente aportarle por otro lado propiedades térmicas mejoradas, en particular una temperatura de transición vítrea más elevada. Esto se puede obtener sin modificar el comportamiento viscoelástico del material (met) acrílico a las temperaturas de puesta en forma.

Se puso de relieve también que el contenido en grupos asociativos se puede reducir, con respecto a los procedimientos de modificación del conjunto de las cadenas, para obtener propiedades similares.

5 La presente invención tiene, por lo tanto, por objeto una composición que incluye al menos un polímero (met) acrílico y al menos un copolímero que contiene restos procedentes de al menos un primer monómero (A) que permite la compatibilidad con dicho polímero (met) acrílico y que contiene al menos un segundo resto (B) portador de un grupo asociativo.

10 Por polímero (met) acrílico, se entiende en el sentido de la invención, un polímero acrílico o un polímero metacrílico. El polímero (met) acrílico puede en particular ser un homo- o co-polímero a base de metacrilato de metilo. Se trata generalmente de un polímero termoplástico. El polímero (met) acrílico puede ser un copolímero en el que uno de los comonomeros es el metacrilato de metilo.

15 Un ejemplo preferente de polímero (met) acrílico es el poli (metacrilato de metilo) o PMMA y sus copolímeros, a veces denominados también PMMA cuando la tasa de metacrilato de metilo en el copolímero es mayoritaria. Tal polímero se comercializa, en particular, por la sociedad ARKEMA bajo la denominación comercial Altuglas®. Otros polímeros (met) acrílicos utilizables en esta invención pueden ser los homopolímeros poli (ácido acrílico), poli (ácido metacrílico) y los homopolímeros de sus esteres tales como, por ejemplo, el poli (acrilato de butilo), el poli (acrilato de 2-etilhexilo), el poli (acrilato de metilo), el poli (acrilato de etilo), el poli (metacrilato de polietilenglicol), el poli (metacrilato de metoxi polietilenglicol), el homopolímero poli (acrilonitrilo), así como sus copolímeros que incluyen al menos 2 de los monómeros citados entre paréntesis. Es también posible que el polímero (met) acrílico según la invención sea una mezcla que incluye al menos 2 de los polímeros o copolímeros (met) acrílico citados más arriba.

20 El polímero (met) acrílico según la invención descrito en este párrafo se denominará la mayoría de las veces simplemente polimérico (met) acrílico de aquí en adelante.

El PMMA o sus copolímeros se prefieren para una utilización en la presente invención.

El polímero (met) acrílico se puede obtener siguiendo los procedimientos de polimerización en suspensión, en microsuspensión, en emulsión o en peso, bien conocidos por el experto en la técnica.

25 Puede representar de 1 a 99,5% en peso, y preferentemente de 5 a 99,5%, de 10 a 99,5%, de 20 a 99,5%, de 30 a 99,5% de 40 a 99,5% e incluso de 50 a 99% en peso con respecto al peso total de la composición según la invención.

30 Este polímero (met) acrílico se puede formular en una composición que conduce después del empleo, a un material final preferentemente rígido y transparente, pudiendo comprender uno o varios aditivos descritos con más detalle de aquí en adelante.

Este polímero (met) acrílico se asocia, en la composición según la invención, a un copolímero que lleva grupos asociativos, para formar un "compound".

35 Este copolímero que lleva grupos asociativos contiene restos de al menos un primer monómero (A) que vuelve dicho copolímero compatible con dicho polímero (met) acrílico y contiene al menos un segundo resto (B) portador de un grupo asociativo. El monómero (A) representa preferentemente al menos 20% en moles del copolímero. El copolímero que lleva grupos asociativos según la invención se denominará la mayoría de las veces simplemente "copolímero", de aquí en adelante;

40 Por "compatible", se entiende que el polímero (met) acrílico y el copolímero forman una mezcla homogénea, en el sentido que presentan una miscibilidad tal que el polímero (met) acrílico esté inflado por el copolímero o que el polímero (met) acrílico infla el copolímero, en las proporciones utilizadas en la mezcla. Esto se traduce en el hecho de que el polímero (met) acrílico y el copolímero sólo forman una única fase. Según la naturaleza del copolímero y en particular del monómero (A) utilizado para su síntesis, la compatibilidad en el sentido de la invención con el polímero (met) acrílico se puede obtener en proporciones variables de la mezcla de dos polímeros (polímero (met) acrílico y copolímero que lleva grupos asociativos). Esta compatibilidad puede ser puesta de relieve por mediciones físicas de miscibilidad.

45

Esta miscibilidad se puede situar por distintos métodos analíticos conocidos por el experto en la técnica tal como la microscopía electrónica de barrido (MEB) o de transmisión (MET) o también la microscopía de fuerza atómica (AFM), que permite a menudo situar heterogeneidades de las mezclas en forma de dominios de tamaño característico superior a 1 micra (inmiscibilidad), así como por mediciones de temperatura de transición vítrea, Tg, de la mezcla de dos polímeros: la miscibilidad se traduce entonces por la existencia de una sola Tg para la mezcla. Los métodos de medida de la Tg de los polímeros y de las mezclas de polímeros se conocen por el experto en la técnica e incluyen la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la volumetría o el análisis mecánico dinámico (DMA). Es también posible determinar la miscibilidad por mediciones ópticas como la transparencia. Cuando la miscibilidad viene determinada por mediciones de transparencia en los sistemas poliméricos no cristalinos, como el PMMA, la diferencia de transparencia entre la de una probeta o ficha de la mezcla, de un espesor de 2 a 4 mm, y la transparencia de una probeta o ficha de la mezcla del solo polímero (met) acrílico y del mismo espesor, no debe ser perceptible a simple vista; dicho de otra manera, cuando la mezcla no es compatible en el sentido de la invención,

50

55

aparece, en comparación con la muestra del polímero (met) acrílico solo, un velo o una opacidad suficientemente perceptible a simple vista y fácilmente cuantificable por las mediciones ópticas de transparencia conocidas por el experto en la técnica (tal como el porcentaje de transmitancia o el porcentaje de haz).

5 Así, cualquier copolímero que lleva grupos asociativos y compatible, en el sentido explicado más arriba, con el polímero (met) acrílico, se puede utilizar para la invención, en particular, cualquier copolímero a base de un monómero (A) cuyo homopolímero correspondiente es conocido por ser miscible con el polímero (met) acrílico o cuya presencia de restos procedentes del monómero (A) implica la compatibilidad con el polímero (met) acrílico.

La elección del monómero (A) del copolímero que lleva grupos asociativos depende de la composición del polímero (met) acrílico según la invención.

10 Según la invención, es así posible mezclar un polímero (met) acrílico con un copolímero que lleva grupos asociativos de peso molecular muy diferente, de tal modo que combine las ventajas de estos dos tipos de polímeros.

15 Según la invención, es así posible mezclar un polímero (met) acrílico (polímero 1) con un copolímero que lleva grupos asociativos (polímero 2) de peso molecular muy diferente, de tal modo que combine las ventajas de estos dos tipos de polímeros. Más concretamente si el polímero 1 de peso M1 se mezcla con una baja proporción de polímero 2 de peso molecular M2, con $M2 > M1$ se puede obtener un material cuya viscosidad de bajo gradiente es sensiblemente más elevada que la del polímero 1 mientras que la viscosidad de gran gradiente sigue siendo poco superior a la del polímero 1.

20 Esta situación es ventajosa desde el punto de vista de los procedimientos de empleo de las materias plásticas cuando se desea obtener a la vez una viscosidad poco elevada a las velocidades de puesta en forma y una resistencia al fundido (o "melt strength") elevada.

Este método permite también tener propiedades de resistencia al choque y de resistencia a los disolventes mejorados utilizando contenidos poco elevados en copolímero que lleva grupos asociativos (polímero 2).

25 Como ejemplos no exclusivos, de monómeros (A), se pueden citar el metacrilato de metilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres de ácido acrílico, los ésteres de ácido metacrílico, el acrilonitrilo y el anhídrido maleico. Como ejemplos de copolímeros que llevan grupos asociativos que se pueden mezclar, en unas proporciones variables según su naturaleza y la del polímero (met) acrílico, con el polímero (met) acrílico para obtener la compatibilidad y los efectos de "modificación indirecta" por enlaces físicos reversibles según la invención, se pueden citar los copolímeros de metacrilato de metilo (denominados copolímeros tipo PMMA) que lleva grupos asociativos, los copolímeros del anhídrido maleico que lleva grupos asociativos o los copolímeros de acrilonitrilo que llevan grupos asociativos, y de manera más general, todos los polímeros procedentes de los monómeros anteriormente citados.

30 Por "grupos asociativos", se entiende grupos susceptibles de asociarse los unos con los otros por enlaces de hidrógeno, ventajosamente por 1 a 6 enlaces de hidrógeno. Ejemplos de grupos asociativos utilizables según la invención son los grupos imidazolidinilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo, siendo preferidos los grupos imidazolidinilo.

35 Según un modo de realización de la invención, los grupos asociativos se pueden introducir en la formación del copolímero. Este modo de realización no es limitativo, una extrusión reactiva de una mezcla de grupos asociativos con el polímero (met) acrílico previamente formado puede también ser considerado.

40 El copolímero es así susceptible de ser obtenido por copolimerización del monómero (A) con un monómero (B) que lleva los grupos asociativos y eventualmente uno o varios otros monómeros, preferentemente a partir:

- 45 - por una parte, de un monómero (A) que es un monómero en el que el homopolímero correspondiente se conoce por ser miscible con el polímero (met) acrílico o en el que la presencia de restos procedentes del monómero (A) implica la compatibilidad con el polímero (met) acrílico, siendo este monómero elegido entre: el metacrilato de metilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres de ácido acrílico, los ésteres de ácido metacrílico, el acrilonitrilo y el anhídrido maleico,
- por otra parte, de un monómero (B) portador de grupos asociativos, preferentemente de grupos imidazolidinilo, que se elige ventajosamente entre: el metacrilato de etilimidazolidona (o MEIO) y el metacrilamida de etilimidazolidona,
- 50 - eventualmente, de uno o varios otros monómeros elegidos entre los ácidos acrílico o metacrílicos, sus ésteres, sus amidas o sus sales, el ácido itacónico, sus ésteres, sus amidas o sus sales, el estireno y sus derivados tal como el 4-estireno sulfonato.

En un modo de realización preferido de la composición, el polímero (met) acrílico es el poli (metacrilato de metilo) y el copolímero que contiene restos procedentes de un monómero (A) es metacrilato de metilo. Así, la composición puede comprender una mezcla de PMMA y de PMMA portador de grupos asociativos.

Tal copolímero se puede preparar según métodos conocidos de polimerización radicalaria en solución en disolventes tal como el cloroformo o el tetra-hidrofurano o en medio dispersado tal como, en particular, en suspensión o en emulsión acuosa. De manera preferida, el copolímero utilizado en la invención se puede obtener por polimerización radicalaria en suspensión o en emulsión acuosa. En el caso de las polimerizaciones en solución o en suspensión acuosa, la polimerización se puede iniciar con la ayuda de cebadores de polimerización radicalaria solubles en la mezcla de monómeros. Se pueden emplear distintos mecanismos de generación de radicales tales como, por ejemplo, la descomposición térmica, las reacciones de oxirreducción, la descomposición provocada por la radiación electromagnética y, en particular, la luz en el ultravioletado. Ejemplos no exclusivos de cebadores incluyen los hidroperóxidos, los peróxidos de dialquilo, los peróxidos de diacilo, los peroxiésteres, los peroxicarbonatos, los peroxiacetales, los compuestos azoicos y sus combinaciones con agentes que favorecen su descomposición tal como aminas y átomos metálicos.

Como ejemplos de hidroperóxidos, se pueden citar el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de terc-amilo, el hidroperóxido de cumilo, el 2,5-dimetil-2,5 di-(hidroperoxi) hexano, el monohidroperóxido de diisopropil benceno y el hidroperóxido de paramentano.

Como ejemplos de peróxidos de dialquilo, se pueden citar el 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hexina (3), el peróxido de di-terc-butilo, el peróxido de di-terc-amilo, el 1,3-di-(terc-butilperoxi-isopropil) benceno, el 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi) hexina, el 1,1,4,4,7,7-hexametilciclo-4,7-diperoxinonano, el 3,3,6,6,9,9-hexametilciclo-1,2,5-tetraoxanonano.

Como ejemplos de peróxidos de diacilo, se pueden citar el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de decanoilo, el peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, el peróxido de acetilo y ciclohexil sulfonilo.

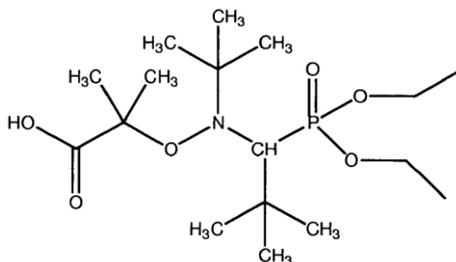
Como ejemplos de peroxiésteres, se pueden citar el peroxibenzoato de terc-butilo, el peroxiacetato de terc-butilo, el peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, el peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, el 2,5-dimetil-2,5-di-(benzoylperoxi) hexano, el 00-terc-butil-0-isopropilmonoperoxicarbonato, el 00-terc-butil-0-(2-etilhexil)-monoperoxicarbonato, el peroxiisobutirato de terc-butilo, el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, el peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, el 2,5-dimetil-2,5-di-(2-etilhexanoilperoxi) hexano, el peroxineodecanoato de terc-butilo, el peroxiisnonanoato de terc-butilo, el peroxipivalato de terc-butilo, el peroxipivalato de terc-amilo, el peroxineodecanoato de α -cumilo, el peróxidocanoato de terc-amilo, el 3-hidroxi-1,1-dimetilbutilperoxineodecanoato de terc-butilo y el peroximaleato de terc-butilo.

Como ejemplos de peroxicarbonatos, se pueden citar el peroxicarbonato de di-(2-etilhexilo), el peroxicarbonato de dicitlohexil, el peroxicarbonato de di-(n-propilo), el peroxicarbonato de di-(4-terc-butilciclohexilo).

Como ejemplos de peroxiacetales, se pueden citar el 1,1-di-(terc-butilperoxi) ciclohexano, el 1,1-di-(terc-butilperoxi) 3,3,5-trimetilciclohexano, el 3,3-di-(terc-butilperoxi) butirato de etilo, el 3,3-di-(terc-amilperoxi) butirato de etilo, el 3,3-di-(terc-amilperoxi) butirato de etilo, el 4,4-di-(terc-butilperoxi) valerato de n-butilo, el 2,2-di-(terc-butilperoxi) butano, el 1,1-di-(terc-amilperoxi) ciclohexano, el -bis -2,2-[4,4-di-(terc-butilperoxi) ciclohexil] propano.

Como ejemplos de compuestos azoicos, se puede citar del 2,2' azo-bis-isobutironitrilo o 2-[(E)-(1-ciano-1-metiletil) diazenil]-2-methylpropanonitrilo, el 2-[(E)-(1-ciano-1-metilpropil) diazenil]-2-metilbutanenitrilo o azo-bis-metil butironitrilo, el azo-bis-isobutiramida, el dimetil azo-bis-di-isobutirato, el dietil azo-bis-isobutirato, el ácido cianovalérico o ácido 4-[(E)-(3-carboxi-1-ciano-1-metilpropil) diazenil]-4-cianopentanoico.

La polimerización puede también ser iniciada por cebadores-controladores de polimerización radicalaria controlada, tales como las alcoxiaminas y, más concretamente por el ácido 2-metil-2-[N-terciobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil) aminoxi] propiónico de fórmula siguiente:



comercializado por Arkema bajo la marca BlocBuilder® y sus sales metálicas u orgánicas.

Estos cebadores se pueden utilizar hasta un máximo de 0,05 al 10% en peso con respecto al peso total de los monómeros.

En el caso de las polimerizaciones en solución orgánica en suspensión o en emulsión acuosa, además de los cebadores de polimerización, puede resultar útil disolver en los monómeros otros aditivos, entre los cuales se

pueden citar los agentes de transferencia de cadena, que permiten disminuir los pesos moleculares. Como ejemplos de agentes de transferencia de cadena se pueden citar los alquil mercaptanos, como el metil mercaptano, el etil mercaptano, el n-propil mercaptano, el isopropil mercaptano, el n-butil mercaptano, el terc-butil mercaptano, el ciclohexil mercaptano, el bencil mercaptano, el n-octil mercaptano, el terc-nonil mercaptano, el n-dodecil mercaptano, el terc-dodecil mercaptano, los alquil tioglicolatos tal como el metil tioglicolato, el etil tioglicolato, el 2-etil-hexil tioglicolato o el isoocil tioglicolato. Se utilizan los agentes de transferencia de cadena en proporciones comprendidas entre 0,01 y 10%, y preferentemente entre 0,5 y 2% en peso con respecto al peso total de los monómeros.

En los casos de las polimerizaciones en solución orgánica o en medio dispersado como la polimerización en suspensión o en emulsión acuosas, es también posible disolver en los monómeros, otros aditivos tal como antioxidantes, como el butilhidroxitolueno BHT, biocidas, activadores de cebadores de polimerización. Estos aditivos se utilizan en proporciones comprendidas entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de los monómeros.

En el caso de las polimerizaciones en suspensión acuosa, la mezcla de los monómeros que comprende el cebador de polimerización y eventualmente otros aditivos disueltos en esta mezcla, se dispersa en una fase acuosa continua que contiene un agente de suspensión que favorece la estabilidad de la suspensión durante la polimerización. Entre los agentes de suspensión que se pueden utilizar, se pueden citar, como ejemplo no exclusivo, los polvos minerales finamente divididos tal como el talco o el trifosfato de calcio, los polímeros agentes de suspensión, a veces denominados también coloides protectores tales como los alcoholes polivinilos parcial o completamente hidrolizados, los copolímeros de estireno y ácido (met) acrílico con o sin un tercer monómero como el α -metil estireno, algún tensioactivos tales como los ésteres etoxilados de sorbitán, los polímeros hidrosolubles espesantes tal como el hidroxietil celulosa, los polímeros y copolímeros a base de ácido (met) acrílico o sus sales, los polímeros y copolímeros a base (met) acrilamida y sus derivados o el poliácridamido propano sulfonato. Se utilizan los agentes de suspensión en proporciones que van de 0,05 a 10%, y preferentemente de 0,1% a 5% en peso con respecto al peso total de la fase dispersada que contiene los monómeros. En combinación con los agentes de suspensión, otros aditivos añadidos a la fase acuosa, como sales, tales como los sulfatos de sodio o de amonio, a veces denominados "extenders" que permiten controlar la fuerza iónica del medio, o reguladores de pH tal como el bicarbonato de sodio se pueden utilizar en proporciones que van de 0,05 a 5% en peso con respecto al peso total de la fase acuosa continua.

En el caso de las polimerizaciones en emulsión acuosa, se utilizan algunos cebadores de polimerización radicalaria solubles en agua. Distintos mecanismos de generación de radicales se puede emplear tal como, por ejemplo, la descomposición térmica, las reacciones de oxirreducción, la descomposición provocada por la radiación electromagnética y, en particular, la luz en el ultravioleta. Ejemplos no exclusivos de cebadores hidrosolubles incluyen los hidroperóxidos tal como el hidroperóxido de terc-butilo, los compuestos azoicos hidrosolubles tal como el 2,2'-Azobis-(2-amidinopropano) dihidrocloruro y las sales orgánicas o minerales del ácido 4,4'-Azobis-(4-ciano valerianico), los oxidantes minerales tales como los persulfatos de sodio, de potasio o de amonio, el agua oxigenada, los percloratos, los percarbonatos, las sales férricas; estos oxidantes se pueden utilizar solos o en combinación con reductores minerales u orgánicos tal como el bisulfito o el metabisulfito de sodio o de potasio, la vitamina C, los hipofosfitos de sodio o de potasio. Estos reductores orgánicos o minerales se pueden también utilizar solos, es decir, a falta de oxidantes minerales. Los cebadores solubles en la fase acuosa se utilizan en el caso de las polimerizaciones en emulsión, en proporciones que van de 0,01 a 10% en peso con respecto al peso total de los monómeros.

En el caso de las polimerizaciones en emulsión acuosa, se pueden utilizar los tensioactivos o los estabilizantes que permiten constituir las emulsiones iniciales y estabilizar los látex finales obtenidos. Se pueden considerar tres familias de tensioactivos o estabilizadores, a saber:

1) las moléculas tensioactivas de origen natural o sintético que tiene un efecto dispersante y estabilizante por repulsión electrostática y que incluye las moléculas anfifílicas cargadas positiva o negativamente, o que forman zwitteriones (anfóteros), en fase acuosa, entre las cuales se pueden citar, como ejemplos no exclusivos: los alquil sulfatos o sulfonatos de sodio o de potasio, en particular el dodecil sulfato de sodio, los alquil aril sulfatos o sulfonatos de sodio o de potasio, en particular el dodecil benceno sulfonato de sodio las sales de potasio, de sodio o de amonio de los ácidos grasos, en particular el estearato de sodio, los difenil óxidos alquilados y disulfonados, en particular los tensioactivos comerciales de la gama Dowfax®, como el Dowfax® 2A1, los sulfosuccinatos y, en particular, los tensioactivos comerciales de la gama Aerosol® como el Aerosol® MA 80 que es el sodio dihexil sulfosuccinato o el Aerosol® OT-75 que es el sodio di-octil sulfosuccinato, los ésteres fosfóricos, aminas grasas, las poliaminas y sus sales, las sales de amonio cuaternario, tales como los alquil trimetil cloruros o bromuros de amonio, las betaínas tales como las N-alquil betaínas o las sulfobetaínas, las imidazolininas carboxilatos, así como los derivados etoxilados de todos estos compuestos.

2) las moléculas tensioactivas que tienen un efecto dispersante y estabilizante por repulsión estérica, no cargadas o no iónicas entre las cuales se pueden citar, como ejemplos no exclusivos: los alquil fenoles etoxilados, los alcoholes grasos etoxilados, los copolímeros de bloques de polióxido de etileno y polióxido de propileno, tales como los de la gama Pluronic, los ésteres de ácidos grasos, los alquil poliglicosidos.

3) las moléculas poliméricas anfífilas o completamente hidrófilas, cargadas o no, entre las cuales se pueden citar, como ejemplos no exclusivos: los polímeros de origen natural o sintético solubles en agua tales como los polímeros y copolímeros de ácido (met) acrílico y sus sales, los polímeros y copolímeros de la acrilamida y sus derivados, los polímeros a base de alcohol vinílico y acetato de vinilo, el hidroxietil celulosa y el hidroxietil celulosa modificado hidrófobo, el polivinil caprolactama, el polivinil pirrolidona.

Estos dispersantes o estabilizantes utilizados en polimerización en emulsión están presentes hasta un máximo de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total de los monómeros. Es también posible conducir polimerizaciones en emulsión en ausencia de tensioactivos o agentes estabilizadores o dispersantes; en este caso particular, las proporciones finales de polímero, expresadas en términos de tasa de sólidos final o extracto seco final, es decir, después de la evaporación de los volátiles y, en particular, del agua, son inferiores a 20% en peso del total del látex procedente de la polimerización en emulsión.

Los procedimientos en solución, por una parte y en suspensión o emulsión acuosa por otra parte, que pueden ser utilizados para la síntesis de los copolímeros que llevan los grupos asociativos, según la invención, se pueden conducir a presión atmosférica o bajo presión y a temperaturas de polimerización comprendidas entre 5°C y 180°C. De manera preferida el copolímero se obtiene por un procedimiento en suspensión o en emulsión acuosa a presión atmosférica y temperaturas de polimerización comprendidas entre 50 y 95°C. Las concentraciones finales o después de la polimerización de polímero y otros componentes no volátiles para las polimerizaciones en solución, suspensión acuosa o emulsión acuosa se encuentran comprendidas entre 1 y 75% y preferentemente entre 15 y 50% en peso, expresadas extracto seco o tasas de sólido finales, con respecto al peso total de la solución, suspensión o emulsión (látex).

El procedimiento de síntesis del copolímero puede ser continuo o por lotes ("batch") o, también de tipo semicontinuo, es decir, con adiciones dosificadas de componentes, como, por ejemplo, adiciones dosificadas de monómeros, tales como o preemulsionados como ocurre a menudo el caso en las polimerizaciones en emulsión acuosa, adiciones dosificadas de aditivos tales como dispersantes o estabilizantes, cebadores, u otros aditivos.

De manera general, los procedimientos preferidos de suspensión acuosa y de emulsión acuosa, utilizados para la obtención del copolímero que lleva los grupos asociativos según la invención, se conocen bien por el experto en la técnica y se describen en obras generales y especializadas, tales como, por ejemplo, en el Capítulo 7 del libro Los látex sintéticos: Elaboración, Propiedades, Aplicaciones, coordinado por C. Pichot y J. C. Daniel (Ediciones TEC&DOC de Lavoisier. Francia 2006).

En otra forma de ejecución de la invención, se puede obtener el copolímero por injerto de los grupos asociativos sobre un copolímero ya constituido que incluye, además del monómero (A), un monómero (B') que contiene al menos una función reactiva, tal como una función ácida, anhídrida, alcohol, mercaptano, amina, epoxi o isocianato, preferentemente anhídrida, por reacción de uno o varios agentes de modificación, que llevan por una parte un grupo asociativo, y por otra parte un grupo reactivo, elegido entre los grupos amina, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol, preferentemente amina, siendo dicho grupo reactivo susceptible de formar un enlace covalente con dicha función reactiva.

En esta forma de ejecución, el copolímero portador de funciones reactivas puede por ejemplo ser un homo- o copolímero de (met) acrilato de alquilo, que tiene por ejemplo un peso molecular medio en número que va de 1.000 a 10.000.000 g/mol, y preferentemente de 5.000 a 100.000 g/mol, que contiene funciones anhídrido. Éste se puede obtener a partir de un copolímero de (met) acrilato de alquilo, en particular, de metilo, y de ácido (met) acrílico tal como el grado Altuglas® HT 121 de Arkema, que contiene por ejemplo entre 1 y 15% en moles de unidades de ácido (met) acrílico, según un procedimiento de ciclización, en condiciones de catálisis básica, que se puede, en particular, emplear en una extrusionadora. Entre los catalizadores básicos preferidos se cuentan la sosa y el metóxido de sodio, CH₃ONa. La ciclización se puede efectuar por paso por una extrusionadora de tornillo simple o doble del copolímero de partida con el catalizador y eventualmente de otros aditivos, tales como lubricantes, antioxidantes, colorantes, correctores ópticos para dar brillantez y reducir el amarilleo; la temperatura de extrusión puede estar comprendida entre 200 y 300°C y preferentemente superior a 250°C. Uno o varios pasos en extrusión se pueden efectuar para obtener el nivel de ciclización (formación de anhídrido glutárico) deseado. La tasa de ciclización se puede controlar para ajustar la tasa de funciones de anhídrido obtenidas, que puede por ejemplo ir de 0,1 a 20% en moles.

Los grupos reactivos y asociativos, respectivamente, del agente de modificación se pueden separar por una cadena rígida o flexible, constituida por 1 a 30 átomos de carbono algunos de los cuales se pueden al menos sustituir, y eventualmente de uno o varios heteroátomos, elegidos en particular entre el azufre, el oxígeno y el nitrógeno, conteniendo dicha cadena eventualmente uno o varios puentes éster o amida. Se trata preferentemente de una cadena alquileo lineal o ramificada en C1-C10 eventualmente interrumpida por uno o varios átomos de nitrógeno, más preferentemente de una cadena alquileo lineal en C1-C6.

Ejemplos preferidos de agentes de modificación son la 1-(2-aminoetil) imidazolidin-2-ono (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoetil) amino] etil) imidazolidona (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino] etil} amino) etil} imidazolidona (UTEPA), el 3-amino-1-H-1,2,4-triazolo (3-ATA) y el 4-amino-1-H-1,2,4-triazolo (4-ATA). La UDETA es preferida para una utilización en la presente invención.

Las aminas que llevan funciones imidazolidona pueden ellas mismas ser resultantes de la reacción de la urea con al menos un compuesto elegido entre las alquiloaminas y las aminas. Así, la UDETA se puede preparar haciendo reaccionar urea con la dietileno triamina (DETA).

- 5 El número de grupos asociativos llevado por el copolímero en esta forma de ejecución según la invención se puede ajustar simplemente haciendo variar la cantidad de agente de modificación o el tiempo y la temperatura de reacción. Se prefiere en general que la cantidad de agente de modificación represente de 0,5 a 15% en peso, más preferentemente de 1 a 5% en peso, con respecto al peso del copolímero portador de funciones reactivas y/o que el número medio de grupos asociativos por cadena de copolímero esté comprendido entre 1 y 200 y preferentemente entre 1 y 30.
- 10 El procedimiento de injerto se realiza haciendo reaccionar el agente de modificación y el copolímero portador de funciones reactivas. Esta etapa se puede realizar en estado fundido, por ejemplo en una extrusionadora o un mezclador interno a una temperatura que puede ir de 150°C a 300°C y, preferentemente de 200 a 280°C. Se mezcla el agente de modificación con el polímero, solo, o con la ayuda de un aditivo que permite la impregnación de granos de polímero sólido por el agente de modificación previamente fundido. La mezcla sólida antes de la introducción en la extrusionadora o el mezclador puede volverse más homogénea por refrigeración para hacer solidificar el agente de modificación. Es también posible dosificar este último en la extrusionadora o el mezclador después de un principio de fusión del polímero que se debe injertar. El tiempo a la temperatura de injerto puede ir de algunos segundos a 5 minutos. El agente de modificación se puede introducir en la extrusionadora en forma de mezcla maestra en un polímero que, puede ser el polímero que se debe injertar. Según este método de introducción, la mezcla maestra puede incluir hasta un 30% en peso del agente de modificación; a continuación, la mezcla maestra "se diluye" en el polímero que se debe injertar en la operación de injerto. Según otra posibilidad, el injerto se puede efectuar por reacción en fase disolvente, por ejemplo, en el cloroformo anhidro. En este caso, la temperatura de reacción puede ir de 5°C a 75°C, durante un tiempo que va de algunos minutos a un día y en concentraciones en polímero antes del injerto comprendidas entre 1 y 50% en peso, con respecto al peso total de la solución.
- 15 20 25 El copolímero portador de grupos asociativos obtenido según uno u otro de los modos de realización citados más arriba se puede presentar, en particular, en forma de granulados o de polvo. Se mezcla el polímero (met) acrílico descrito anteriormente por cualquier medio, en particular, por calandrado, extrusión, mezcla en estado fundido en una cámara de mezcla, prensa, inyección, puesta en solución en un disolvente común seguida de una separación del disolvente.
- 30 La tasa de copolímero portador de grupos asociativos representa por ejemplo de 0,1 a 75% en peso de esta mezcla, por ejemplo de 1 a 40% en peso en el caso del PMMA.
- Se puso de relieve que este copolímero permite mejorar algunas propiedades mecánicas y químicas del polímero (met) acrílico al cual se mezcla.
- 35 La presente invención tiene, por lo tanto, también por objeto la utilización de un copolímero portador de grupos asociativos tal como se describe anteriormente, para mejorar una o varias propiedades siguientes de un polímero (met) acrílico: su resistencia a la deformación, en particular a más 25°C, su temperatura de transición vítrea (Tg), su punto de reblandecimiento Vicat, su adhesión a las superficies metálicas tales como las superficies de acero o de aluminio, su alargamiento a la rotura, en particular a más de 25°C, su comportamiento o su viscosidad elongacional en estado fundido, su resistencia química, su procesabilidad, su dureza de superficie, su resistencia a la rayadura, su resistencia en los ensayos de "stress cracking".
- 40 La "stress cracking" es un término utilizado para describir un fenómeno de ataque químico de un producto que actúa sobre un material polimérico de manera poco perceptible cuando este material no se somete a un esfuerzo mecánico. El contacto del material con el producto provoca, sin embargo, la formación de microfisuras. Cuando el material se pone entonces bajo esfuerzo una propagación de las microfisuras se produce, conduciendo a un debilitamiento del material y a la rotura de éste.
- 45 Excepto el copolímero que lleva los grupos asociativos según la invención, la composición según la invención puede por otro lado contener distintos aditivos entre los cuales:
- lubricantes, tales como ácido esteárico, ácido palmítico, o el alcohol estearílico,
 - colorantes,
 - pigmentos minerales u orgánicos, tales como los descritos en el documento "Plastics Additives and Modifiers Handbook, Sección VIII, Colorants", J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, páginas 889-954. Como ejemplos de pigmentos utilizables, se pueden citar el negro de carbono, el dióxido de titanio, la arcilla, las partículas metálicas o las partículas de mica tratada de la marca IRIODIN® comercializadas por MERCK.
 - estabilizantes térmicos, tales como el terdodecildisulfuro (DtDDS), Irganox 1076, Tinuvin P.
 - agentes anti-UV, tales como los descritos en el documento "Plastics Additives and Modifiers Handbook, cap. 16, Environmental Protective Agents", J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, páginas 208-271.
- 50 55

Preferentemente, el anti UV es un compuesto de la familia de los HALS, triacinas, benzotriazoles o benzofenonas. Se pueden utilizar combinaciones de varios anti-UV para obtener una mejor resistencia a las UV.

- coestabilizantes,
- 5 - antioxidantes, por ejemplo fenoles impedidos tales como los compuestos Irganox 1010 y 1098 de CIBA, los fosfitos y los HALS,
- cargas o refuerzos, en particular, cargas de celulosa, talco, carbonato de calcio, mica o wollastonita, vidrio u óxidos o hidratos metálicos,
- agentes antiestáticos, tales como derivados aminados y esterres fosfóricos,
- 10 - fungicidas y biocidas,
- agentes anti-choque, tales como los copolímeros de MBS, entre los cuales el Clearstrength® de ARKEMA, y los modificantes acrílicos de tipo core-shell tales como los Durastrength® de ARKEMA, así como los descritos en la solicitud de patente internacional nº WO 06/053984,
- 15 - agentes ignífugos, entre los cuales el trióxido de antimonio, el borato de cinc y los fosfato esterres bromados o clorados, y los descritos en la solicitud de patente europea nº 1.777.257,
- agentes mateantes que pueden ser cargas minerales tales como, por ejemplo, el talco, el carbonato de calcio, el dióxido de titanio, el óxido de cinc o cargas orgánicas tales como, por ejemplo, las perlas reticuladas a base de estireno y/o de MMA (ejemplos de tales perlas se presentan en la solicitud de patente europea nº 1.174.465),
- 20 - disolventes, y
- sus mezclas.

Estos aditivos pueden, por ejemplo, representar de 0,1 a 50% del peso total de la composición.

Además de la forma sólida, esta composición se puede presentar, en particular, en forma de emulsiones, de suspensiones o de soluciones.

- 25 La composición según la invención puede servir para fabricar piezas utilizadas en el automóvil tales como luces de señalización o salpicadero, en el edificio y la construcción tales como cristales o marcos de ventanas, en la decoración tales como de los muebles o de las joyas, en la higiene-salud tales como bañeras, lavabos o probetas, en los electrodomésticos tales como puertas de microondas o cuencos de mezclar, en la ofimática y la electrónica tales como pantallas de teléfonos portátiles y discos ópticos (DVD, CD-rom...), en el alumbrado tales como globos y difusores, en la señalización tales como signos y vitrinas, en el ámbito cosmético, para la realización de frascos.
- 30

La invención tiene, por lo tanto, también por objeto las utilizaciones antes citadas.

Esta composición puede ser puesta en forma por calandrado, extrusión, extrusión por soplado, moldeado por inyección, rotomoldeo, termomoldeo, etc...

- 35 La invención se comprenderá mejor a la luz de los ejemplos siguientes, dados con fines de ilustración solamente, y por referencia a las figuras anexas en las cuales:

- la Figura 1 representa la viscosidad compleja de los polímeros V825T, HT121 y de dos composiciones de mezcla PMMA y copolímero PMMA portador de grupos asociativos, o PMMA y copolímero PMMA sin grupos asociativos, en una proporción 90/10.
- 40 - la Figura 2 representa la viscosidad compleja de los polímeros V825T, HT121 y de dos composiciones de mezcla PMMA y copolímero PMMA portador de grupos asociativos, o PMMA y copolímero PMMA sin grupos asociativos, en una proporción 75/25.
- la Figura 3 representa la deformación en un ensayo de deformación por fluencia a 100°C bajo 10 MPa de esfuerzo para composiciones de mezcla PMMA y de copolímero PMMA portador de grupos asociativos, o PMMA y copolímero PMMA sin grupos asociativos, así como para el polímero V825T.
- 45 - la Figura 4 representa la evolución del esfuerzo normalizada durante el ensayo de stress cracking para las composiciones de mezcla PMMA y copolímero PMMA portador de grupos asociativos, o PMMA y copolímero PMMA sin grupos asociativos, así como para el polímero V825T.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero según la invención por injerto de grupos asociativos

Se injertó un agente de modificación, a saber el UDETA que llevan un grupo asociativo de imidazolidinilo y un grupo reactivo de amina, sobre un copolímero de metacrilato de metilo de ácido metacrílico y de anhídrido glutárico. Este copolímero él mismo es obtenido por ciclización parcial de un copolímero de metacrilato de metilo y de ácido metacrílico. La reacción de ciclización se puede realizar en estado fundido en una extrusionadora o en cualquier otro mezclador adecuado con, eventualmente la ayuda de un catalizador básico, tal como la sosa. Esta reacción se puede también efectuar en estufa bajo alto vacío. La reacción de injerto sobre el copolímero que lleva las funciones anhídrido glutárico se puede a continuación efectuar, bien sea en estado fundido en extrusionadora o en cualquier otro mezclador adecuado, o bien en solución en un disolvente apropiado tal como el cloroformo.

Precisamente, se cicló parcialmente un copolímero de metacrilato de metilo y ácido metacrílico comercializado por ARKEMA bajo la denominación Altuglas® HT121 (copolímero a c. 5% en peso de comonomero ácido metacrílico) colocándolo en una estufa bajo vacío a 235°C durante 24 horas. Los grupos ácido del copolímero inicial tienen tendencia a ciclar a más de 90% por reacción con bien sea un grupo ácido vecino (inicial de agua), o con un grupo ester metílico vecino (inicial de metanol). El copolímero así obtenido es injertado a continuación con UDETA por extrusión del copolímero ciclado en mezcla con UDETA en una microextrusionadora bivis DSM provista de un canal de recirculación y de una capacidad de 15 g. La velocidad de rotación de los husillos se fija en 200 revoluciones por minuto y la temperatura a 230°C, un barrido de nitrógeno permite evitar la degradación de los materiales. El UDETA, se introduce a razón de 4,5% en peso, con respecto al conjunto copolímero-UDETA. El tiempo de residencia de la mezcla polímero-UDETA en la microextrusionadora se fija en 5 minutos. Este polímero modificado se designa más abajo por "HT121g".

Ejemplo 2: Preparación de composiciones según la invención

La muestra HT121g obtenida en el Ejemplo 1 y el producto HT121 fueron, cada uno, mezclados a razón de 10% y de 20% en peso con el mismo PMMA (comercializado por ARKEMA bajo la denominación Altuglas® V825T). Las mezclas se realizan en la misma microextrusionadora que la mencionada en el ejemplo 1, a una temperatura de 230°C bajo barrido de nitrógeno y durante 5 minutos. La velocidad de agitación se regula a 200 revoluciones por minuto.

La tabla 1 recapitula las 4 formulaciones obtenidas.

Porcentajes en peso	V825T	HT121	HT121g	Tg (°C)
Composición 1	90	10		117
Composición 2	75	25		118,5
Composición g1	90		10	118
Composición g2	75		25	117,5

Tabla 1

Esta tabla presenta también las Tg de las mezclas medidas por DSC a 10°C/min, con la ayuda de un DSC Q1000 de TA instruments funcionando en el método T4. Para cada mezcla, una sola Tg es identificable. Las Tg de los V825T, HT121 y HT121g se midieron en las mismas condiciones respectivamente a 114,5, 122 y 122°C. La Tg de las mezclas, únicas y comprendidas entre las Tg de los 2 materiales que constituyen la mezcla, indican que las mezclas son bien miscibles.

Ejemplo 3: Mediciones reológicas

Las Composiciones 1, 2, g1 y g2, y los polímeros V825T y HT121 se sometieron a mediciones reológicas a 160°C. Se utilizó un reómetro ARES de Rheometric Scientific, equipado de placas paralelas de un diámetro de 25 mm. Las muestras se secaron durante 16 horas a 105°C bajo vacío antes del ensayo para evitar la formación de burbujas durante los experimentos. Se efectuaron barridos de frecuencias entre 100 y 0,01 rad/s, las deformaciones eran suficientemente bajas para permanecer en el ámbito lineal. Las Figuras 1 y 2 representan el módulo de la viscosidad compleja para los 6 productos estudiados.

Constatamos que la adición del copolímero PMMA portador de grupos asociativos no se traduce en un aumento de viscosidad con respecto al V825T. Las composiciones g1 y g2 tendrán, por lo tanto, una puesta en forma muy comparable a la del V825T.

Ejemplo 4: Ensayos de fluencia

Las Composiciones 1, 2, g1 y g2 y el polímero V825T se sometieron a un ensayo de fluencia a 100°C.

4A Protocolo

El ensayo consiste en imponer un esfuerzo constante, en flexión en el encastre, al material ensayado y en medir la evolución de la deformación resultante con el paso del tiempo. Para un esfuerzo dado, cuanto más es grande la resistencia a la fluencia del material, más baja es la deformación con el paso del tiempo. La muestra está constituida por la parte central de una probeta de tracción, inyectada con la ayuda de una micro prensa que debe inyectar DACA funcionando con una presión de mantenimiento de 12 bares. Las temperaturas de la vaina y del molde se fijaron respectivamente en 285°C y 110°C. La muestra es un paralelepípedo de 25 mm de longitud, 4 mm de ancho y 1,5 mm de espesor. El ensayo se lleva con la ayuda de un DMA 2980 de TA instruments equipado de una geometría de flexión en el encastre. La temperatura se fija en 100°C, después de que la muestra haya permanecido 5 minutos en el horno para equilibrar la temperatura, se aplica un esfuerzo de 10 MPa durante 3 horas. La deformación resultante de la muestra se mide con el paso del tiempo.

4B Resultados

Como se ilustra en la Figura 3, las Composiciones g1 y g2, que contienen el copolímero portador de grupos asociativos según la invención, presentan una mejor resistencia a la fluencia que el PMMA V825T solo. Las curvas de fluencia de las composiciones 1 y 2 probaron que este efecto no se debe al HT121, este último polímero no inyectado implica al contrario una degradación de las propiedades de resistencia a la fluencia.

Ejemplo 5: Ensayos de stress cracking

Las Composiciones 1, 2, g1 y g2 y el polímero V825T se sometieron a un ensayo de stress cracking a temperatura ambiente.

5A Protocolo

El ensayo de stress cracking combina la acción de un disolvente y de un esfuerzo. Es un ensayo importante para los materiales polímeros ya que una gran parte de los defectos observados durante la utilización de estos materiales se debe a esta doble acción esfuerzo-disolvente. Más concretamente, el ensayo efectuado consiste en imponer, en presencia de un disolvente, una deformación constante en flexión tres puntos al material ensayado. Se mide el tiempo de rotura de la muestra o de aparición de las fisuras. También se puede observar la evolución del esfuerzo durante el ensayo. La degradación de la muestra está representada por estos fenómenos de rotura/fisura y por la rapidez de la reducción de esfuerzo durante el ensayo. Los productos más resistentes son, por lo tanto, aquellos que con el paso del tiempo su degradación es más larga, o con la mayor estabilidad del esfuerzo durante el ensayo. La muestra se prepara según el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 4. El ensayo se lleva con la ayuda de un equipamiento concebido en laboratorio: un reómetro ARES de deformación impuesta provisto de un captador de fuerza normal está equipado de una geometría de flexión tres-puntos, donde la longitud de la muestra entre los dos puntos extremos es de 24,25 mm. La deformación se fija en 1,6% con la ayuda del control de desplazamiento del reómetro y se calcula el esfuerzo a partir de la fuerza normal registrada por el reómetro. Un tubo plástico lleva, de una jeringuilla montada sobre una bomba de jeringa, el disolvente que se debe depositar sobre la superficie de la muestra. En cuanto la deformación deseada se alcanza, se deposita una gota de disolvente (mezcla equimásica agua/etanol) sobre la muestra. Se deposita una gotita a continuación cada dos minutos para compensar las pérdidas debidas a la evaporación. Una cámara conectada a un ordenador permite registrar la evolución del aspecto de superficie de la muestra con el paso del tiempo.

5B Resultados

Se observa, en particular, en la Figura 4 una menor relajación de los esfuerzos para las mezclas con el HT121g1 y fisuras mucho menos numerosas para estas mismas composiciones con respecto al producto de referencia V825T. Podemos, por lo tanto, concluir que la Composición g1 presenta una mejor resistencia a la stress cracking que el V825T y que la composición 1, y la composición g2 presenta también una mejor resistencia que el V825T y que la composición 2. Las composiciones que contienen el copolímero portador de grupos asociativos según la invención, presentan, por lo tanto, una mejor resistencia a la acción combinada de un disolvente y de un esfuerzo que el PMMA V825T solo. Las curvas de fluencia de las composiciones 1 y 2 probaron que este efecto no se debe al HT121, este último polímero no inyectado implica al contrario una degradación de las propiedades de resistencia al stress cracking.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición que incluye al menos un polímero (met) acrílico y al menos un copolímero que contiene restos procedentes de al menos un primer monómero (A) que permite la compatibilidad con dicho polímero (met) acrílico y que contiene al menos un segundo resto (B) portador de un grupo asociativo.
- 5 2.- Composición según la reivindicación 1 caracterizada porque el polímero (met) acrílico se elige entre bien sea poli (metacrilato de metilo) o bien un copolímero en el que uno de los comonómeros es el metacrilato de metilo.
- 3.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque el polímero (met) acrílico representa de 10 a 99,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 10 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque el polímero (met) acrílico representa de 50 a 99% en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 5.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el monómero (A) representa al menos 20% en moles del copolímero.
- 15 6.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los grupos asociativos se eligen entre los grupos imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo y ureido-pirimidilo, preferentemente un grupo imidazolidonilo.
- 20 7.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque dicho monómero (A) es un monómero en el que el homopolímero correspondiente se conoce por ser miscible con el polímero (met) acrílico o en el que la presencia de restos procedentes del monómero (A) implica la compatibilidad con el polímero (met) acrílico, siendo este monómero elegido entre: el metacrilato de metilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres de ácido acrílico, los ésteres de ácido metacrílico, el acrilonitrilo y el anhídrido maleico.
- 25 8.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el copolímero es susceptible de ser obtenido por injerto de los grupos asociativos sobre un copolímero ya constituido que incluye, además del monómero (A), un monómero (B') que contiene al menos una función reactiva, tal como una función de ácido, anhídrido, alcohol, mercaptano, amina, epoxi o isocianato, preferentemente anhídrido, por reacción de uno o varios agentes de modificación, que llevan, por una parte, un grupo asociativo, y por otra parte, un grupo reactivo, elegido entre los grupos amina, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido y alcohol, preferentemente amina, siendo dicho grupo reactivo susceptible de formar un enlace covalente con dicha función reactiva.
- 30 9.- Composición según la reivindicación 8, caracterizada porque el copolímero que contiene el monómero (B') es susceptible de ser obtenido por ciclización de un copolímero (met) acrilato de alquilo y de ácido (met) acrílico, en condiciones de catálisis básica.
- 35 10.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el copolímero es susceptible de ser obtenido por polimerización a partir:
- por una parte, de un monómero (A) que es un monómero (met) acrílico elegido entre: el metacrilato de metilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de metoxi polietilenglicol, el acrilonitrilo; y el anhídrido maleico,
 - por otra parte, de un monómero (B) portador de grupos asociativos, preferentemente de grupos imidazolidonilo, que se elige ventajosamente entre: el metacrilato de etilimidazolidona y el metacrilamida de etilimidazolidona, y
 - eventualmente, de uno o varios monómeros elegidos entre los ácidos de acrílico o metacrílicos, sus ésteres, sus amidas o sus sales, el ácido itacónico, sus ésteres, sus amidas o sus sales, y el estireno y sus derivados.
- 40
- 11.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el polímero (met) acrílico es el poli (metacrilato de metilo) y el copolímero que contiene restos procedentes de un monómero (A) es metacrilato de metilo.
- 45 12.- Utilización de un copolímero portador de grupos asociativos, tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para modificar una o varias de las propiedades siguientes de un polímero (met) acrílico: su resistencia a la fluencia, en particular a más de 25°C, su temperatura de transición vítrea (Tg), su punto de reblandecimiento Vicat, su adhesión a las superficies metálicas tales como las superficies de acero o de aluminio, su alargamiento a la rotura, en particular a más de 25°C, su comportamiento o su viscosidad elongacional en estado fundido, su resistencia química, su procesabilidad, su dureza de superficie, su resistencia a las rayaduras, su estabilidad térmica y su resistencia en las ensayos de "stress cracking".
- 50 13.- Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de las piezas o de partes de habitáculos de vehículos automóviles, tales como luces de señalización o salpicadero, en el

5 edificio y la construcción tales como cristales o marcos de ventanas, en la decoración tales como de los muebles o de las joyas, en la higiene-salud tales como bañeras, lavabos o probetas, en los electrodomésticos tales como puertas de microondas o cuencos de mezclar, en la ofimática y la electrónica tales como pantallas de teléfonos portátiles y discos ópticos (DVD, CD-rom...), en el alumbrado tales como globos y difusores, en la señalización tales como signos y vitrinas, en el ámbito cosmético, para la realización de frascos.

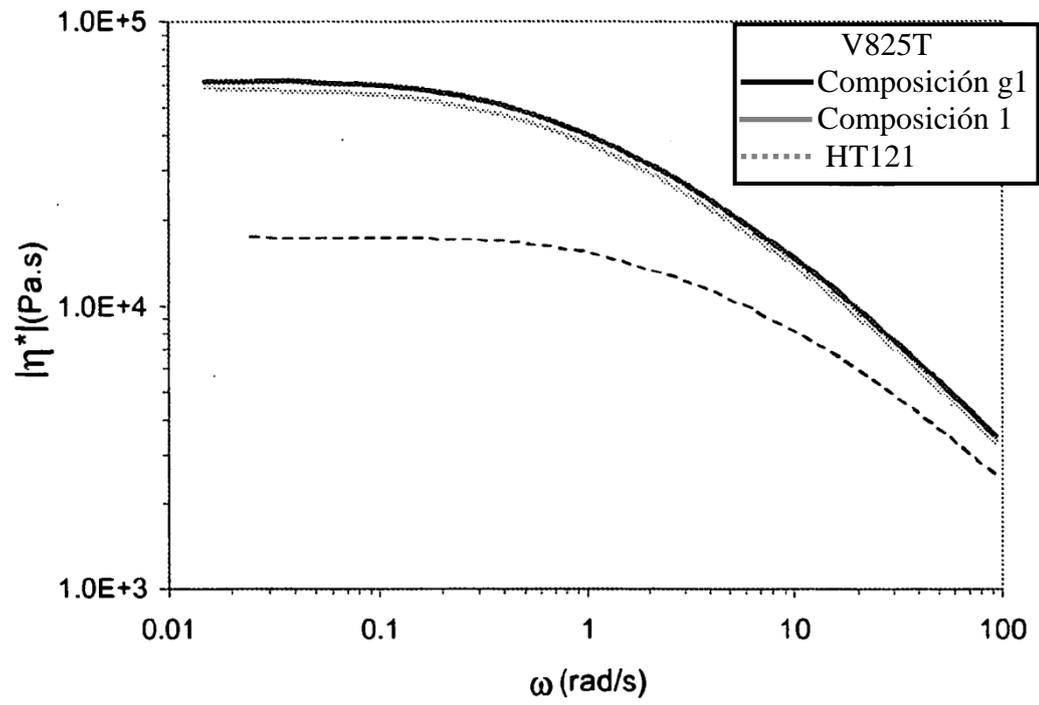


FIGURA 1

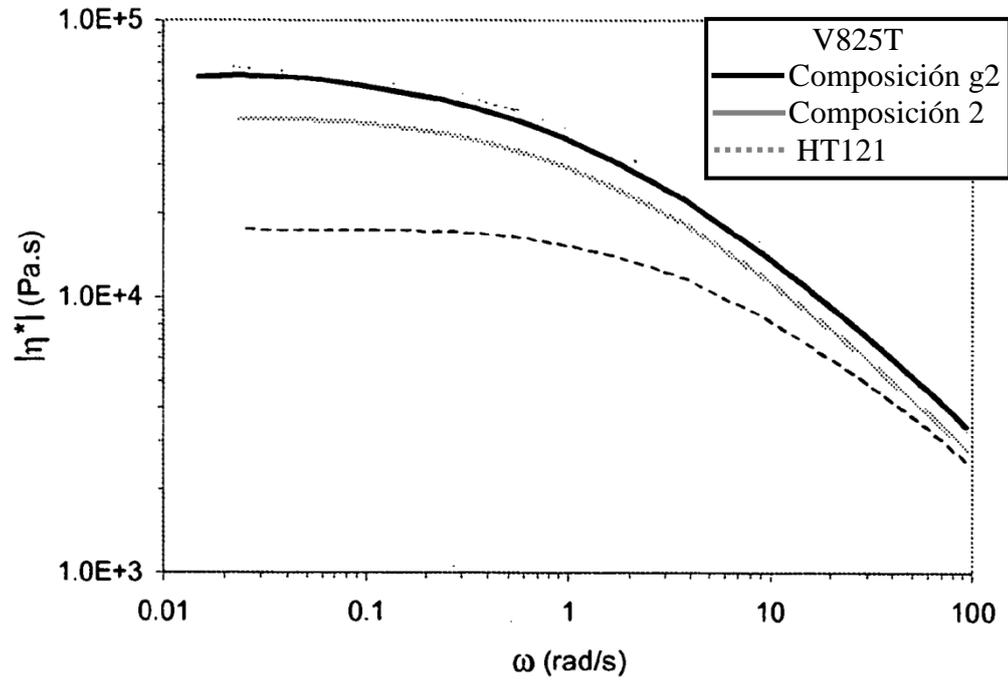


FIGURA 2

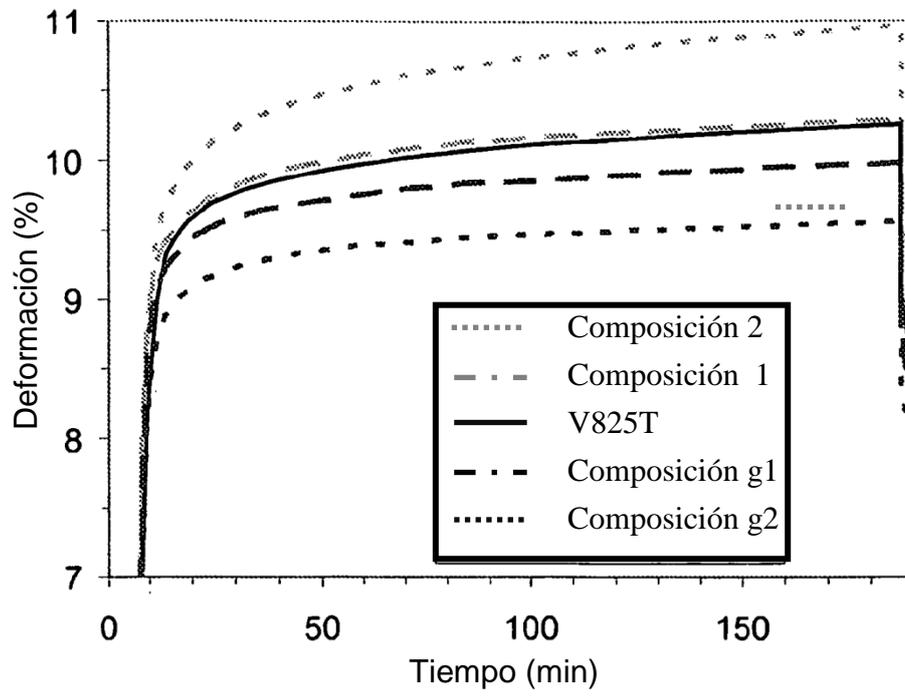


FIGURA 3

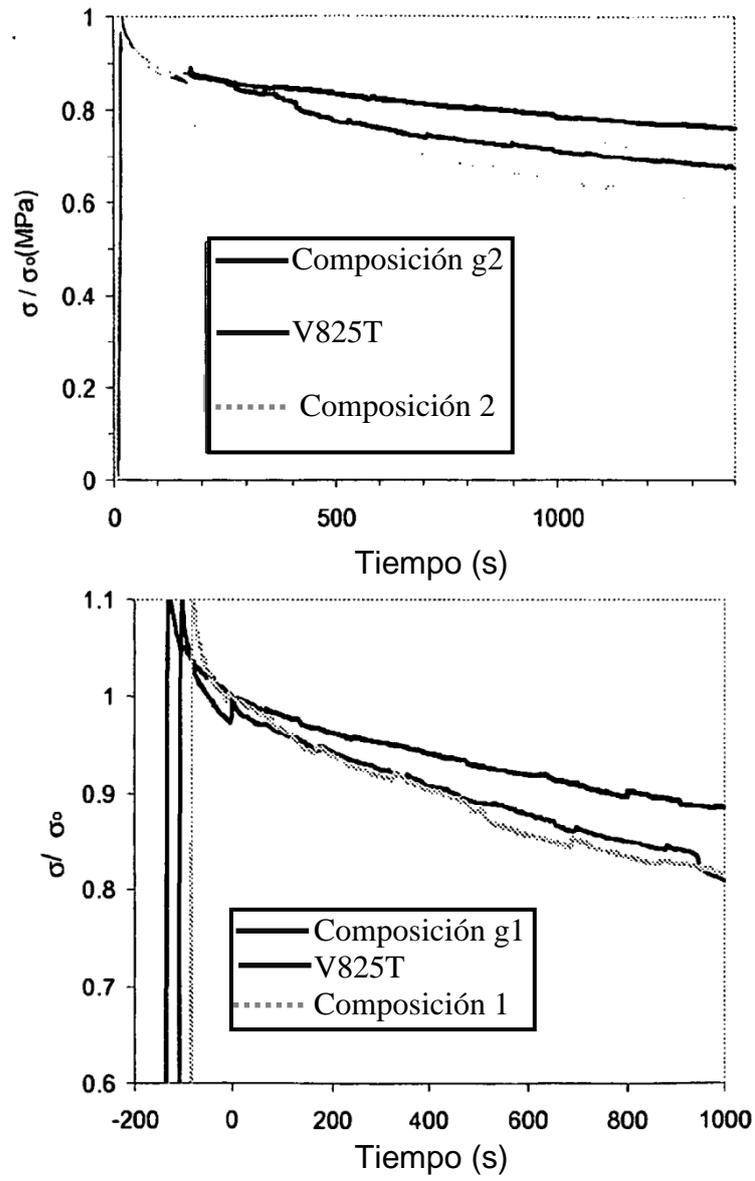


FIGURA 4