

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 230**

51 Int. Cl.:

**C08F 292/00** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.1999** **E 99931382 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 1112295**

54 Título: **Composición polimérica acrílica**

30 Prioridad:

**21.07.1998 GB 9815730**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2013**

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)**  
**Cumberland House 15-17 Cumberland Place**  
**Southampton**  
**Hampshire SO15 2BG, GB**

72 Inventor/es:

**ROBERTSON, GRAEME y**  
**FRASER, IAN, MUIR**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 400 230 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 polimérica acrílica

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica resistente a la abrasión y a un procedimiento para su preparación.

10 Los materiales acrílicos en láminas se usan ampliamente para aplicaciones de construcción y acristalamiento y para conformar diversos artículos moldeados tales como baños, fregaderos, lavabos y platos de ducha. Normalmente se requiere que la resistencia a la abrasión de la lámina acrílica usada en dichas aplicaciones sea lo más elevada posible. Un procedimiento que se usa actualmente para mejorar la resistencia a la abrasión de superficies acrílicas implica la aplicación de un recubrimiento resistente a la abrasión a la superficie de una lámina acrílica. El recubrimiento se aplica típicamente en solución a la lámina acrílica y después se cura, por ejemplo por radiación (UV), evaporación del disolvente o mediante curado térmico. Por ejemplo, el documento EP-A-571808 divulga una película antiniebla, placas y artículos que comprenden un soporte de polímero acrílico y un recubrimiento resistente a la abrasión polimerizado y reticulado por UV que contiene monómeros acrílicos y óxido(s) metálicos hidrófilos. Los ejemplos de componentes presentes en el recubrimiento que se piensa que proporcionan la propiedad resistente a la abrasión son compuestos de titanio, sílice y aluminio. Aunque los recubrimientos resistentes a la abrasión pueden mejorar la fabricación de superficies acrílicas contra la abrasión, su uso en láminas acrílicas que se van a moldear, por ejemplo, por termoconformado, puede estar limitado por la naturaleza relativamente poco elástica del recubrimiento, lo que puede provocar la formación de grietas en el recubrimiento cuando se deforme la superficie. La tecnología de recubrimientos convencional requiere un procedimiento de dos etapas: polimerización de la lámina seguida del recubrimiento y curado de la formulación resistente a la abrasión. En la práctica, esto requiere a menudo un entorno limpio para asegurar que no se incorporen partículas de polvo a la capa superficial. Por lo tanto, puede obtenerse una ventaja significativa en la fabricación para un producto resistente a la abrasión que pueda proporcionarse en un procedimiento de una etapa.

30 Las composiciones acrílicas curables que contienen una proporción alta de una carga mineral, tal como partículas de sílice o alúmina, se conocen bien. Estas composiciones se usan típicamente para conformar artículos tales como fregaderos o encimeras mezclando con un iniciador térmico adecuado y después bombeando dentro de un molde calentado en el que se curan para formar un artículo moldeado opaco sólido y poco flexible. Estos artículos tienen generalmente una resistencia alta a la abrasión en comparación con láminas acrílicas no cargadas del tipo que es adecuado para termoconformado. La adición de cargas similares a niveles mucho más bajos a materiales en láminas acrílicas puede proporcionar algunas propiedades de resistencia a la abrasión pero el polímero formado es turbio y por lo tanto tiene malas propiedades ópticas.

40 El documento EP 0571808 divulga composiciones polimerizadas derivadas de monómeros (met)acrílicos y monómeros de hidroxialquilo tales como HEMA. El documento WO 96126238 divulga composiciones de poli(metacrilato de metilo) cargadas. El documento se refiere a la distribución de cargas. El documento EP 0685511 divulga una composición para artículos de recubrimiento formados a partir de resinas acrílicas para proporcionar resistencia al rayado a artículos.

45 Por lo tanto un objeto de la invención es proporcionar un artículo acrílico que tenga mejor resistencia a la abrasión que materiales acrílicos no cargados pero que tenga propiedades ópticas aceptables para algunas aplicaciones típicas de láminas.

En consecuencia, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición acrílica según las reivindicaciones.

50 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición polimerizable según las reivindicaciones.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para formar una composición acrílica según las reivindicaciones que comprende las etapas de:

- 55 (a) mezclar conjuntamente:
- 60 (i) el 70 - 99,5% p/p de un monómero acrílico polimerizable o una solución de un polímero en un monómero acrílico polimerizable con
- (ii) el 0,5 - 30 % p/p de una dispersión que comprende el 20 - 50 % p/p de un compuesto finamente dividido seleccionado entre los óxidos de silicio, titanio, circonio o aluminio y el 50 - 80 % de al menos un compuesto de unión que es miscible con dicho compuesto acrílico polimerizable y que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido;
- 65 (b) añadir a dicha mezcla una cantidad de uno o más iniciador(es) que sea suficiente para iniciar la polimerización

del monómero acrílico en las condiciones usadas; y

(c) causar la polimerización del monómero acrílico.

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona el uso de una composición acrílica según las reivindicaciones. En otro aspecto más, la invención proporciona un artículo acrílico según las reivindicaciones.

10 Aunque las dispersiones de partículas de sílice coloidales, por ejemplo, en por ejemplo metacrilato de hidroxietilo se conocen por su uso en composiciones de recubrimiento usadas para proporcionar recubrimientos resistentes a la abrasión sobre superficies acrílicas, se ha encontrado sorprendentemente que la adición de dicha composición que contiene un componente resistente a la abrasión al/a los monómero(s) usado(s) para fabricar el polímero acrílico antes de la polimerización da como resultado un polímero con buenas propiedades ópticas y también propiedades de resistencia a la abrasión mejoradas en comparación con el polímero no modificado.

15 Los monómeros acrílicos polimerizables son ácidos alquil(alc)acrílicos y ésteres de los mismos, incluidos monómeros funcionalizados, tales como monómeros de acrilato o metacrilato funcionalizados con hidroxilo, halógeno o amina. Preferentemente el/los monómero(s) comprende(n) uno o más acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo ésteres metílicos, etílicos, hidroxietílicos, butílicos, 2-etilhexílicos o fenílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico. Un material acrílico preferente comprende un homopolímero o  
20 copolímero de metacrilato de metilo que comprende el 80 - 100 % de residuos de metacrilato de metilo y el 0 - 20 % de un acrilato o metacrilato de alquilo seleccionado entre los materiales enumerados anteriormente.

25 El al menos un compuesto de unión es miscible con el/los monómero(s) acrílico(s) y preferentemente contiene al menos un grupo funcional tal como un grupo acrilato o metacrilato que puede ser copolimerizable con los monómeros acrílicos. Cuando está presente más de un grupo acrilato o metacrilato funcional, el compuesto de unión puede ser capaz de proporcionar un sitio de reticulación en el polímero acrílico. El compuesto de unión también es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido y esto se logra de forma conveniente usando compuestos que contengan grupos polares, por ejemplo, que tengan funcionalidad de hidroxilo. Los compuestos preferentes son compuestos de acrilato o metacrilato que contienen grupos hidroxilo u otros grupos polares aunque también pueden  
30 ser adecuados otros compuestos. Los compuestos adecuados incluyen metacrilato de hidroxietilo (HEMA), diacrilato de hexanodiol, metacrilato de tripropilglicol, éter monopropílico de etilenglicol, 3-aminopropiltrimetoxisilano y etanolamina o mezclas de los mismos. Algunos compuestos pueden realizar la función del compuesto de unión de forma adecuada aunque tengan determinadas desventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo el uso de compuestos coloreados o compuestos que desarrollan un color en las condiciones de fabricación de la composición o cualquier artículo fabricado a partir de los mismos puede no ser adecuado cuando se requiere un producto  
35 transparente.

40 El compuesto de óxido finamente dividido tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio de entre 1 y 50 nm, más preferentemente de entre 5 y 35 nm. Está presente en el 0,2 - 5 % en la composición, más preferentemente en del 0,5 al 3 % en peso. Un compuesto de óxido preferente es sílice coloidal. El compuesto de óxido se añade preferentemente a la solución de monómeros o polímeros/monómeros acrílicos en forma de una dispersión en el compuesto de unión. Las dispersiones adecuadas están disponibles en el mercado para su uso como composiciones de recubrimiento para proporcionar recubrimientos resistentes a la abrasión. Los ejemplos de dispersiones comerciales adecuadas incluyen los compuestos HIGHLINK<sup>TH</sup> disponibles de Clariant, por ejemplo  
45 Highlink OG 100 - 30. La relación de dicho compuesto de unión con respecto a dicho óxido finamente dividido se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:1 - 5:1 (más preferentemente 2:1 - 4:1) en peso. La dispersión está presente preferentemente en del 0,2 al 10 %, más preferentemente del 2 al 8 % en peso en la composición polimerizable.

50 Las composiciones acrílicas pueden fabricarse por técnicas de polimerización de radicales libres convencionales, técnicas de polimerización aniónicas o de otro tipo, por ejemplo en masa, solución o suspensión, con la adición de iniciadores adecuados y opcionalmente agentes de transferencia de cadena y/u otros aditivos tales como aditivos de reticulación, cargas, pigmentos, plastificantes, modificadores del impacto, estabilizantes, etc. Por lo tanto se provoca la polimerización del/de los monómero(s) iniciando la reacción de polimerización, normalmente mediante la  
55 activación del iniciador añadido y manteniendo condiciones adecuadas, por ejemplo una temperatura elevada, presión, etc., hasta que se haya logrado el grado de polimerización requerido. Dichos procedimientos ya los conoce bien el experto y existe en la técnica una serie amplia de dichos procedimientos. Como una opción preferente, se usa la polimerización de radicales libres, por ejemplo en un procedimiento de polimerización en masa usado en el procedimiento de colada celular bien conocido de fabricación de láminas acrílicas de alto peso molecular en el que un/(una mezcla de) monómero(s) polimerizable(s), opcionalmente con polímero disuelto en el/la mismo(a) formando un jarabe, se mezcla con un iniciador o mezcla de iniciadores y otros aditivos y se vierte bien en el hueco entre dos placas de vidrio que están separadas por una junta o bien en una bolsa u otro molde. La reacción de polimerización se inicia después térmicamente y el polímero se deja que conformar y se cura a temperatura elevada. La  
60 composición acrílica de la presente invención puede estar en forma de láminas, que puede ser adecuada para conformado por ejemplo por (termo)conformado, o de polvos o pellas, que pueden ser extrudidos. Cuando se requiere un compuesto en polvo o en pellas el procedimiento de polimerización del polímero también puede  
65

seleccionarse entre polimerización en suspensión, polimerización en solución o por trituración o peletización de un producto polimerizado en masa. Los procedimientos de formación de polímeros acrílicos por polimerización en suspensión o en solución se conocen bien en la técnica y por lo tanto no es necesario describirlos con más detalle.

5 La presente invención se ilustra por referencia a los ejemplos siguientes.

**Ejemplo 1. Reparación de lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) colada**

10 Una mezcla que comprende 2.2-azobisisobutironitrilo (AIBN) (0,08 % en peso), HIGHLINK™ OG 100 - 30 (de Clariant) que es una dispersión al 30 % en peso de sílice coloidal con un tamaño de partícula de 13 - 30 nm en HEMA (2,5 % en peso), añadiéndose hasta completar la composición jarabe de PMMA que comprende una solución de PMMA en monómero de metacrilato de metilo (MMA) se mezcló usando un mezclador de alto cizallamiento a un máximo de capacidad durante un minuto. La mezcla se dispuso en una celda que comprende dos láminas de vidrio con una separación de 3,2 mm entre sí mediante una junta no metálica. La celda se selló y se sumergió en un baño de agua a 45 °C durante 20 horas. Después se realizó un curado posterior de la mezcla durante 2 horas a 60 °C seguido de 2 horas a 80 °C, seguido de calentamiento a una velocidad de 0,5 °C/min hasta 118 °C y se mantuvo a 118 °C durante 1 hora. La celda se enfrió después y las láminas de vidrio se retiraron liberando la lámina de PMMA colada resultante.

20 Se sometieron a abrasión muestras cuadradas de 50 mm del PMMA colado aplicando a su superficie un disco abrasivo circular de 33 mm de diámetro rotatorio que comprende óxido de aluminio unido a fibras de resina ("ROLOC FINE GREEN" de la empresa 3M) durante 60 segundos a una velocidad constante de 180 rpm a fuerzas de carga de 1, 10 y 20 Newtons (N) respectivamente. La resistencia a la abrasión de cada muestra se estimó determinando la transmisión de la luz y la turbidez antes y después del tratamiento de abrasión usando un espectrofotómetro según la norma ASTM 01925 - 76. Los resultados se muestran en la tabla.

**Ejemplo 2**

30 Se fabricó una lámina de PMMA colada tal como se ha descrito en el ejemplo 1 usando solo el 0,5 % en peso de la formulación de Highlink. El ensayo se realizó como anteriormente a una carga de 20 N.

**Ejemplo 3 (comparativo). Reparación de muestras de PMMA recubiertas**

35 Una muestra de 3 mm de espesor de una lámina de PMMA colada se recubrió con una mezcla de HIGHLINK OG 100 - 30 y el 0,2 % p/p de iniciador AIBN a varios espesores en húmedo de 100, 50, 24 y 12 micrómetros y se curó. Los recubrimientos resultantes se adhirieron deficientemente al sustrato y mostraron evidencias de formación de grietas y por esta razón no se sometieron a prueba. Con el fin de mejorar las propiedades de recubrimiento, se formuló un recubrimiento a partir de un oligómero de poliéster - acrilato de uretano alifático trifuncional (Craynor™ 929 de Cray Valley) diluido al 50 % p/p en diacrilato de hexanodiol con la composición HIGHLINK con una relación 1:1 en peso. Se añadió un fotoiniciador (Darocur™ 1173) al 2 % p/p antes del recubrimiento. El recubrimiento se aplicó a un espesor en húmedo de 4 micrómetros y se curó con luz UV en un aparato de recubrimiento UV comercial. Las muestras de recubrimiento se sometieron a prueba después tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Los resultados muestran que las prestaciones de resistencia a la abrasión eran comparables a las de los ejemplos 1 y 2.

**Ejemplo 4 (comparativo)**

50 Se prepararon muestras cuadradas de 50 mm de PMMA colado estándar recubierto a un espesor en húmedo de 4 micrómetros con UVECRYL™ 29203 (UCB Resins), un recubrimiento resistente a la abrasión de acrilato de uretano alifático curable por UV y se sometieron a abrasión en la superficie recubierta. Se midieron las propiedades ópticas tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados muestran que el PMMA de la presente invención es al menos comparable con respecto a sus prestaciones de resistencia a la abrasión a PMMA recubierto con "UVECRYL 29203".

**Ejemplo 5 (comparativo)**

60 Se sometieron a abrasión muestras de 50 mm cuadrados de PMMA colado no modificado, es decir jarabe de PMMA polimerizado sin presencia del compuesto de óxido y se midieron las propiedades ópticas tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados muestran que la resistencia a la abrasión de las muestras de la invención es superior a aquella del PMMA no modificado, en el que la transmisión de luz permanece siendo superior y la turbidez inferior que aquellas del PMMA no modificado a todos los niveles de carga.

**Ejemplo 6 (comparativo)**

65 Una muestra de PMMA se coló a partir de un PMMA similar en jarabe de MMA que se había mezclado con sílice cristobalita (tamaño de partícula medio: 6 nm) dispersada en forma de suspensión en MMA, es decir, de tal forma

que el compuesto de unión de la invención no estaba presente. La cantidad de suspensión usada proporcionó una concentración total del 0,75 % p/p de sílice en la mezcla acrílica total. La mezcla se inició y se polimerizó como anteriormente. La muestra resultante de polímero acrílico se sometió a abrasión y se sometió a prueba tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados muestran que este material tenía un valor de turbidez muy superior a los otros y que la transmisión de luz y la turbidez se degradaron con la abrasión.

Carga (N)	Transmisión de la luz				Turbidez			
	0	1	10	20	0	1	10	20
Ej. 1	90,4	88,8	87,3	85,9	1,6	9,7	13,5	16,6
Ej. 2	92,3			83,5	0,7			24,5
Ej 3 (comp.)	92,1	90,0	89,1	84,2	0,4	6,0	13,0	22,7
Ej 4 (comp.)	92,1	88,9	85,9	84,5	0,1	8,5	10,0	27,0
Ej 5 (comp.)	92,4	86,7	80,9	82,5	0,2	19,9	34,9	31,6
Ej 6 (comp.)	87,0		85,3	81,1	15,7		21,9	36,9

**Ejemplo 7. Termoconformado de muestras**

- 10 Se (termo)conformaron láminas de PMMA de los Ejemplos 1, 3 y 5 disponiendo un ensamblaje de molde y lámina en un horno eléctrico precalentado a 180 °C durante 30 minutos. Se ensambló al molde una bomba de vacío rotatoria de dos etapas y se aplicó el máximo vacío. Cuando se hubo completado el termoconformado, el ensamblaje se enfrió a vacío hasta que la temperatura de superficie del PMMA hubo disminuido a 80 °C o menos. El artículo moldeado se retiró después del molde. Las piezas moldeadas resultantes de los Ejemplos 1 y 5 fueron satisfactorias con respecto a su apariencia, mientras que el Ejemplo 3 se demostró que no se había extraído completamente y que eran visibles grietas en la superficie extraída.
- 15

**REIVINDICACIONES**

- 1 Una composición acrílica en forma de una lámina, polvo, pella o perla caracterizada porque está derivada de una composición polimerizable en un procedimiento de una etapa, comprendiendo dicha composición polimerizable al menos el 70 % p/p de los residuos de al menos un monómero acrílico polimerizable, el 0,2 - 5 % p/p de un compuesto finamente dividido que tiene un tamaño de partícula promedio de entre 1 y 50 nm y que comprende al menos un óxido seleccionado entre óxidos de silicio, titanio, circonio y aluminio y el 0,2 - 25 % p/p de al menos un compuesto de unión que es miscible con dicho compuesto acrílico polimerizable y que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido.
- 2 Una composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de unión contiene al menos un grupo funcional que es copolimerizable con los monómeros acrílicos y un grupo polar que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido.
- 3 Una composición según la reivindicación 2, en la que el compuesto de unión comprende un compuesto de acrilato o metacrilato monofuncional o polifuncional que contiene adicionalmente un grupo hidroxilo polar.
- 4 Una composición según la reivindicación 3, en la que el compuesto de unión se selecciona a partir de metacrilato de hidroxietilo, diacrilato de hexanodiol o metacrilato de tripropilglicol.
- 5 Una composición según en una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en la que el compuesto de óxido finamente dividido comprende sílice coloidal.
- 6 Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de dicho compuesto de unión con respecto a dicho óxido finamente dividido está preferentemente en el intervalo 1:1 - 1:5 en peso.
- 7 Un procedimiento para formar una composición acrílica según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 que comprende:
- (a) mezclar conjuntamente:
- (i) el 70 - 99,5 % p/p de un monómero acrílico polimerizable o una solución de un polímero en un monómero acrílico polimerizable con
- (ii) el 0,5 - 30 % p/p de una dispersión que comprende el 20 - 50 % p/p de un compuesto finamente dividido que tiene un tamaño de partícula promedio entre 1 y 50 nm seleccionado entre los óxidos de silicio, titanio, circonio o aluminio y el 50 - 80 % de al menos un compuesto de unión que es miscible con dicho compuesto acrílico polimerizable y que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido;
- (b) añadir a dicha mezcla una cantidad de uno o más iniciador(es) que sea suficiente para iniciar la polimerización del monómero acrílico en las condiciones usadas; y
- (c) causar la polimerización del monómero acrílico.
8. Uso de una composición acrílica que comprende al menos el 70 % p/p de los residuos de al menos un monómero acrílico polimerizable, el 0,2 - 5 % p/p de un compuesto finamente dividido que tiene un tamaño de partícula promedio de entre 1 y 50 nm y que comprende al menos un óxido seleccionado entre óxidos de silicio, titanio, circonio y aluminio y el 0,2 - 25 % p/p de al menos un compuesto de unión que es miscible con dicho compuesto acrílico polimerizable y que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido, como una composición para la fabricación de un artículo acrílico resistente a la abrasión.
9. Uso de una composición polimerizable que comprende al menos el 70 % p/p de al menos un monómero acrílico polimerizable, el 0,2 - 5 % p/p de un compuesto finamente dividido que tiene un tamaño de partícula promedio de entre 1 y 50 nm y que comprende al menos un óxido seleccionado entre óxidos de silicio, titanio, circonio y aluminio y el 0,2 - 25 % p/p de al menos un compuesto de unión que es miscible con dicho compuesto acrílico polimerizable y que es capaz de unirse a la superficie del compuesto de óxido, como una composición para la fabricación de un producto polimérico resistente a la abrasión en un procedimiento de una etapa.
10. Un artículo acrílico que comprende la composición acrílica de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6.