

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 017**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/20** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2009 E 09797107 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2364333**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material polimérico transparente que comprende nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0**

30 Prioridad:

**08.12.2008 FR 0858331**

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

**26.04.2013**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (33.3%)  
Rue de Ransbeek, 310  
1120 Bruxelles, BE;  
ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE  
GÉNÉRALE D'OPTIQUE) (33.3%) y  
RENAULT S.A.S. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**BOUCHER, VIRGINIE;  
DUQUESNE, SOPHIE;  
BOURBIGOT, SERGE;  
SY, DIDIER;  
LACROIX, MARC;  
ROOS, ALEXANDRA;  
CORNET, NATHALIE y  
MEYNIE, LAURE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 402 017 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

Procedimiento de preparación de un material polimérico transparente que comprende nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material polimérico transparente que comprende un policarbonato termoplástico y nanopartículas que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0.

Ésta se aplica típicamente, pero no exclusivamente, a los ámbitos de la óptica, especialmente a los artículos ópticos de tipo lente óptica de instrumentos de puntería, visera de casco o lente oftálmica, y a los artículos ópticos de tipo de acristalamiento automóvil.

10 De modo más particular, se entiende por « lente oftálmica » lentes que se adaptan especialmente a una montura de gafa, que tienen la función de proteger el ojo y/o de corregir la vista, siendo elegidas estas lentes entre las lentes afocales, unifocales, trifocales y progresivas.

15 Se entiende por « acristalamiento automóvil » no solamente elementos exteriores transparentes de carrocería tales como por ejemplo lunetas traseras, paneles laterales traseros, cristales laterales, techos acristalados, cristales de proyectores o de los faros, sino igualmente elementos interiores transparentes de habitáculo tales como por ejemplo cristales de cuadro de instrumentos, esferas o pantallas.

20 El policarbonato presenta ventajas que le hacen particularmente interesante para la óptica, especialmente una excelente transparencia, una excelente resistencia a los choques, un índice de refracción elevado y una gran ligereza. Por el contrario, éste presenta como principales puntos débiles no ser rígido y ser muy sensible a las rayaduras y a la abrasión. Además, el coeficiente de dilatación térmica (CLTE) del policarbonato es relativamente elevado, lo que induce riesgos de deformaciones importantes del citado polímero bajo la acción del calor.

Para mejorar las propiedades mecánicas de un polímero, especialmente la rigidez y la resistencia a la abrasión y a las rayaduras, es conocido añadir nanopartículas minerales al polímero, especialmente nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0.

25 Un ejemplo de procedimiento de incorporación de las citadas nanopartículas minerales está descrito en el documento EP-1 632 536. La incorporación de las citadas nanopartículas se efectúa en una matriz de polímero termoplástico del tipo policarbonato (PC) o polimetacrilato de metilo (PMMA) en estado fundido. Además, es conocido igualmente que esta incorporación puede efectuarse en una mezcla de polímeros.

30 Sin embargo, durante la incorporación de las nanopartículas minerales en un material polimérico termoplástico o en una mezcla de polímeros, la dimensión nanométrica de las partículas minerales induce un fenómeno de agregación de las citadas nanopartículas. Debido a esto, el material polimérico obtenido presenta una pérdida de transparencia, lo que hace su utilización difícil, incluso imposible, en los ámbitos de la óptica. Además, la incorporación de las nanopartículas minerales puede inducir una degradación química del material polimérico y por tanto de sus propiedades mecánicas, tales como por ejemplo la resistencia a los choques. Puede aparecer igualmente una coloración, especialmente un amarilleo.

35 En lo que concierne de modo más particular a la incorporación de las nanopartículas minerales en una mezcla de polímeros, es muy difícil encontrar un buen compromiso entre los índices de refracción y/o la miscibilidad de los polímeros constitutivos de la citada mezcla, y poder así conservar propiedades ópticas satisfactorias al tiempo que se tenga una resistencia mecánica elevada.

40 El objeto de la presente invención es paliar los inconvenientes de las soluciones del estado de la técnica, ofreciendo especialmente un procedimiento de preparación de un material polimérico transparente fácilmente industrializable que permita obtener un material polimérico con propiedades mecánicas mejoradas y buenas propiedades ópticas.

La solución de acuerdo con la presente invención es proponer un procedimiento de preparación de un material polimérico transparente caracterizado porque comprende en un orden indiferente las etapas i e ii consistentes en:

45 i. mezclar:

- nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0, y
- una matriz polimérica que comprenda una cantidad de al menos el 80% en masa de un primer polímero termoplástico de policarbonato (PC), y un segundo polímero termoplástico transparente diferente del primer polímero termoplástico, para obtener una mezcla,

50 ii. calentar la matriz polimérica sola o en mezcla, en el estado fundido, para obtener el material polimérico transparente, comprendiendo la mezcla de la etapa i una cantidad inferior al 5% en masa de nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0, y no implicando la etapa i nanopartículas

minerales en forma de una premezcla obtenida con un polímero termoplástico en el estado fundido elegido entre el policarbonato (PC), el poliestireno (PS) y el polimetacrilato de metilo (PMMA).

5 En otras palabras, el objeto del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención excluye por tanto cualquier etapa que consistiera en realizar en primer lugar una premezcla, o mezcla principal, de nanopartículas minerales que tengan un factor de forma superior o igual a 1 con un polímero termoplástico en el estado fundido elegido entre el PC, el PS y el PMMA, y en incorporar la citada premezcla en la matriz polimérica.

En lo que sigue de la descripción, se entiende por los términos:

10 - « material polimérico transparente », un material a través del cual es observada una imagen sin pérdida significativa de contraste, en otras palabras, la interposición del citado material polimérico transparente entre una imagen y un observador de ésta no reduce significativamente la calidad de la imagen;

- « orden indiferente », el hecho de que la etapa i puede ser realizada anteriormente, simultáneamente, o posteriormente a la etapa ii;

15 - « calentar [...] en el estado fundido », una elevación de la temperatura para obtener una matriz polimérica en un estado maleable; este estado maleable, bien conocido por el especialista en la materia, puede conseguirse clásicamente cuando la matriz polimérica es calentada a una temperatura superior a la temperatura de transición vidriosa, o temperatura de reblandecimiento, del primer polímero termoplástico de policarbonato; a título de ejemplo, la matriz puede ser calentada aproximadamente a 260 °C;

20 - « en mezcla » en la etapa ii, el hecho de que la matriz polimérica sea calentada en el estado fundido cuando ésta está en la mezcla de la etapa i, es decir cuando la etapa i es realizada anteriormente o simultáneamente a la etapa ii.

De modo sorprendente, mientras que a priori es problemático trabajar sobre la base de mezclas polímeras, en particular en el ámbito de la óptica, por las razones mencionadas anteriormente (problema ligados a los índices de refracción y/o a la miscibilidad), se ha constatado que las nanopartículas con factor de forma estrictamente superior a 1,0 de acuerdo con la presente invención, se dispersan mejor en tal mezcla.

25 Además, el límite inferior de al menos el 80% en masa de policarbonato termoplástico de la matriz polimérica permite limitar significativamente una variación importante del índice de refracción del material polimérico cuando el primer y el segundo polímero tienen índices de refracción sensiblemente diferentes. Así, esta degradación de las propiedades ópticas iría en contra de lo que es necesario para una aplicación del citado material polimérico en óptica.

30 Finalmente, este límite permite igualmente reducir de modo significativo los efectos nefastos de la no miscibilidad, cuando ésta exista, entre el primer y el segundo polímeros a la vez sobre las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a los choques y la rigidez, y sobre las propiedades ópticas, especialmente la transmisión luminosa del material polimérico.

35 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que éste permite obtener un material polimérico transparente que presente una estabilidad térmica dimensional mejorada, y por tanto una dilatación térmica limitada

En un modo de realización particular, la citada matriz polimérica puede comprender una cantidad de al menos el 85% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato, preferentemente una cantidad de al menos el 90% en masa del primer polímero, y de modo más preferente una cantidad de al menos el 95% en masa del primer polímero.

40 Además, la citada matriz polimérica puede estar constituida respectivamente por al menos el 80% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato y de cómo mucho el 20% en masa del segundo polímero termoplástico, preferentemente al menos el 90% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato y como mucho el 10% en masa del segundo polímero termoplástico. De modo particularmente preferido, ésta puede estar constituida respectivamente por al menos el 95% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato y el 5% en masa del segundo polímero termoplástico.

De manera general, el factor de forma de una nanopartícula es la relación entre una cierta « dimensión más grande » (L) de una partícula, denominada comúnmente « longitud », y una cierta « dimensión más pequeña » (l) de la partícula, denominada comúnmente « anchura » o « diámetro ».

50 El factor de forma es determinado clásicamente por análisis de imágenes tomadas por microscopía, en particular por microscopía óptica, por microscopía electrónica de barrido (MEB) o por microscopía electrónica en transmisión (MET).

La « dimensión más grande » L de una nanopartícula es determinada por análisis de imágenes tomadas por microscopía, midiendo:

- el diámetro de Féret máximo, o
- la longitud del paralelepípedo rectángulo en el cual se inserta la nanopartícula, o
- directamente la longitud L.

5 La « dimensión más pequeña » l de una nanopartícula es determinada por análisis de imágenes tomadas por microscopía, midiendo:

- el diámetro equivalente circular, o
- el diámetro de Féret mínimo, o
- la anchura del paralelepípedo rectángulo en el cual se inserta la partícula, o
- directamente la anchura l.

10 El factor de forma L/l corresponde a la relación entre una longitud y una anchura relacionadas con las definiciones anteriormente mencionadas, a saber:

a – entre el diámetro de Féret máximo y el diámetro de Féret mínimo, o

b – entre el diámetro de Féret máximo y el diámetro equivalente circular, o

15 c – entre la longitud del paralelepípedo rectángulo en el cual se inserta la partícula y la anchura del paralelepípedo rectángulo en el cual se inserta la partícula, o

d – entre la longitud medida directamente y la anchura medida directamente

El factor de forma medio de una población de nanopartículas de acuerdo con la presente invención se define como la media en número de los factores de forma de cada nanopartícula tomados individualmente, o en otras palabras la media en número de la relación entre la longitud L y la anchura l de cada nanopartícula.

20 Cuando la técnica utilizada es la MEB, se dispersa en primer lugar en el disolvente una muestra de partículas, y ésta es depositada típicamente sobre una rodaja de silicio.

Cuando la técnica utilizada es la MET, se dispersa en primer lugar en el disolvente una muestra de partículas y ésta es depositada sobre una rejilla de cobre cubierta de una película de polímero amorfo transparente tal como el poliformal de vinilo.

25 El aumento es elegido de modo razonable, de manera que las partículas queden razonablemente definidas y estén presentes en número suficiente. En estas condiciones, el análisis de un número razonable de clichés, por ejemplo del orden de una veintena de clichés, permite caracterizar las partículas de manera segura y fiable. Cuando el aumento es demasiado pequeño, el número de partículas es demasiado elevado, su nivel de agregación es importante y numerosas partículas corren el riesgo de ser tan pequeñas que éstas estén representadas únicamente por algunos píxeles a esta escala. Cuando el aumento es demasiado elevado, tal que haya por ejemplo 10 partículas por imagen, se hace entonces necesario el tratamiento de un número muy importante de imágenes, a saber varios centenares de imágenes, para obtener las características morfológicas de manera segura y fiable. Por consiguiente, el método de análisis de imágenes es elegido de modo que se asegure un buen grado de dispersión de las nanopartículas y de modo que la dispersión sea homogénea en la muestra.

35 Habida cuenta del hecho de que el factor de forma L/l puede corresponder a las cuatro relaciones diferentes tales como las mencionadas anteriormente (relaciones a, b, c o d), se entenderá por « factor de forma » de acuerdo con la presente invención, el factor de forma medio de las nanopartículas minerales medido por al menos una de estas relaciones a a d, preferentemente al menos dos de estas relaciones, preferentemente al menos tres de estas relaciones, y de modo todavía más preferido, estas cuatro relaciones.

40 El factor de forma de las nanopartículas minerales de acuerdo con la presente invención puede ser ventajosamente superior o igual a 1,5, preferentemente superior o igual a 2, preferentemente superior o igual a 5, preferentemente superior o igual a 10, preferentemente superior o igual a 50 y preferentemente superior o igual a 100, en particular superior o igual a 200. El factor de forma de las nanopartículas minerales de acuerdo con la presente invención es generalmente inferior o igual a 10000, preferentemente inferior o igual a 5000, en particular inferior o igual a 1000.

45 En lo que concierne al segundo polímero de acuerdo con la invención, éste puede ser elegido entre los homopolímeros de estireno, de acrilato, y de acrilamida, o de una de sus mezclas.

Los homopolímeros de acrilatos preferidos son el polimetacrilato de metilo (PMMA), el poliácido de butilo y el polimetacrilato de 2-hidroxietilo.

El segundo polímero puede ser elegido igualmente entre los copolímeros de estireno, de acrilato, de acrilamida, y de monómero del policarbonato, o una de sus mezclas.

A título de ejemplo de copolímeros, se pueden citar los copolímeros de estireno y de acrilonitrilo (SAN), los copolímeros del metacrilato de metilo, los copolímeros de acrilato de butilo, y los copolímeros del bisfenol A.

- 5 Las nanopartículas minerales mencionadas en toda la presente descripción tienen típicamente al menos una de sus dimensiones de tamaño nanométrico ( $10^{-9}$  metro).

Se entiende por el término « dimensión », la dimensión media en número del conjunto de nanopartículas de una población dada, siendo determinada esta dimensión clásicamente por métodos bien conocidos por el especialista en la materia.

- 10 La dimensión de las nanopartículas de acuerdo con la invención puede ser determinada por ejemplo por los métodos siguientes:

- método de la sedimentación por centrifugación y análisis por rayos X (método 1),
- método de la difusión de la luz por granulometría láser (método 2),
- método de la difracción de la luz por granulometría láser (método 3),

- 15 - método por microscopía electrónica (método 4), especialmente por MEB o MET:

De acuerdo con el método 1, la dimensión de las nanopartículas hace referencia al diámetro de Stokes. Así, la dimensión de una nanopartícula es asimilada al diámetro de la esfera de la misma masa por unidad de volumen que, cayendo en régimen laminar en el mismo fluido, tenga la misma velocidad que la citada nanopartícula.

- 20 De acuerdo con el método 2, la dimensión de las nanopartículas hace referencia al diámetro de difusión. Así, la dimensión de una nanopartícula es asimilada al diámetro de la esfera de índice de refracción igual a 1,55 que difunda, en el mismo ángulo sólido, la misma cantidad de luz que la citada nanopartícula. Sin embargo, según la naturaleza de las nanopartículas, para la determinación del índice de refracción de las nanopartículas debe aplicarse eventualmente la teoría de Mie, bien conocida por el especialista en la materia. A título de ejemplo, el índice de refracción de las nanopartículas de carbonato de calcio es no igual a 1,55, sino igual a 1,59 (parte real) con un coeficiente de absorción de 0,020 a 0,022 (parte imaginaria), aplicando la teoría de Mie.

- 25 De acuerdo con el método 3, la dimensión de las nanopartículas hace referencia al diámetro de difracción. Así, la dimensión de una nanopartícula es asimilada al diámetro del círculo que genere la misma desviación del haz que la citada nanopartícula, en razón de la naturaleza ondulatoria de la radiación luminosa.

- 30 De acuerdo con el método 4, la dimensión de las nanopartículas hace referencia a la anchura  $l$  de las nanopartículas definida como la dimensión más pequeña de las nanopartículas. Así, la dimensión de una nanopartícula es asimilada a la anchura  $l$  medida por las técnicas de análisis de imágenes tales como las descritas anteriormente para la determinación del factor de forma. Este método de determinación es preferido para nanopartículas que tengan un factor de forma elevado, en particular superior a 100, por ejemplo que vayan de 200 a 1000.

- 35 Los cuatro métodos de determinación de la dimensión de las nanopartículas (métodos 1, 2, 3 o 4) pueden conducir a resultados sensiblemente diferentes. Debido a esto, los resultados obtenidos deben satisfacer a la condición de dimensiones de tamaño nanométrico de las nanopartículas de la invención según al menos uno de los métodos 1 a 4, preferentemente al menos dos de estos métodos, preferentemente al menos tres de estos métodos, de modo todavía más preferido, estos cuatro métodos.

- 40 La dimensión de las nanopartículas minerales de acuerdo con la invención es especialmente cómo mucho de 400 nm, preferentemente como mucho 300 nm, y de modo más preferente como mucho 100 nm.

De modo particularmente preferido, la dimensión de las nanopartículas minerales es al menos 1 nm y cómo mucho 80 nm, de modo más preferente al menos 10 nm y cómo mucho 70 nm, y por ejemplo igual a 40 nm.

- 45 De manera ventajosa, las nanopartículas minerales de acuerdo con la presente invención pueden en particular experimentar, previamente a su mezcla en la matriz polimérica, un tratamiento denominado « de superficie » para mejorar su dispersión en la citada mezcla y por tanto limitar su agregación.

Puede considerarse cualquier tipo de tratamiento de superficie bien conocido por el especialista en la materia, como por ejemplo la funcionalización o el injerto de las citadas nanopartículas minerales.

- 50 Así, cuando las nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0 han experimentado un tratamiento de superficie, las nanopartículas minerales así tratadas son las que son mezcladas (etapa i) en la matriz polimérica en el estado fundido de acuerdo con la presente invención.

Además, el factor de forma de las nanopartículas minerales puede ser determinado ventajosamente después del tratamiento de superficie. En efecto, el factor de forma calculado después del tratamiento de superficie es sensiblemente idéntico al calculado antes del citado tratamiento.

5 Las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0 de acuerdo con la presente invención pueden ser elegidas entre:

- las nanopartículas de carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo nanopartículas de carbonato de calcio,
- las nanopartículas de polisilicatos, tales como por ejemplo nanopartículas de montmorillonita, y
- las nanopartículas de óxidos metálicos, tales como por ejemplo nanopartículas de alúmina o de los polimorfos de alúmina como la bohemita.

10 A fin de mejorar las propiedades mecánicas del material polimérico transparente al tiempo que se le garanticen propiedades ópticas satisfactorias especialmente en los ámbitos de la óptica, la mezcla de la etapa i de acuerdo con la invención comprende una cantidad de como mucho el 2% en masa de nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0, preferentemente de como mucho del 1% en masa de las citadas nanopartículas minerales, y todavía de modo más preferente de como mucho el 0,5% en masa de las citadas nanopartículas minerales. El ejemplo particularmente preferido es una mezcla (etapa i) que comprenda una cantidad del 0,25% en masa de las citadas nanopartículas minerales.

La mezcla de la etapa i de acuerdo con la presente invención puede comprender opcionalmente otros tipos de nanopartículas, especialmente nanopartículas minerales que tengan un factor de forma igual a 1.

20 Las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma igual a 1 pueden ser nanopartículas elegidas entre:

- las nanopartículas de carbonatos de metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo nanopartículas de carbonato de calcio,
- las nanopartículas de sulfatos de metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo nanopartículas de sulfato de bario,
- las nanopartículas de óxidos metálicos, tales como por ejemplo nanopartículas de alúmina, de óxido de cinc o de dióxido de titanio,
- las nanopartículas de óxidos de metaloides, tales como por ejemplo nanopartículas de dióxido de silicio, y
- las nanopartículas de siloxanos, tales como por ejemplo nanopartículas de silsesquioxanos, y de modo más particular nanopartículas de Trisilanolfenil Poliédrico SilSesquioxano (TP-POSS).

30 Ciertas nanopartículas, según su grado, pueden tener un factor de forma igual a 1,0 o estrictamente superior a 1,0. El carbonato de calcio puede ser citado a título de ejemplo. Así, las nanopartículas de carbonato de calcio comercializadas por la sociedad Solvay con la referencia SOCAL<sup>®</sup>31 son de forma cúbica y tienen un factor de forma igual a 1,0, mientras que las nanopartículas de carbonato de calcio comercializadas por la sociedad Solvay con la referencia SOCAL<sup>®</sup>90A existen en forma de agujas y por consiguiente tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0.

35 La cantidad de todas las nanopartículas minerales en la mezcla de la etapa i de acuerdo con la invención, o en otras palabras las nanopartículas minerales que tienen un factor de forma superior o igual a 1, es preferentemente como mucho el 10% en masa y preferentemente como mucho el 5% en masa.

40 Así, ese límite superior permite especialmente limitar el fenómeno de agregación de las nanopartículas durante su mezcla en la matriz polimérica, garantizando así una dispersión homogénea de las citadas nanopartículas en la citada matriz y un mejor mantenimiento de la transparencia.

45 A fin de limitar la degradación de la matriz polimérica en presencia de las nanopartículas minerales, y por tanto de mejorar todavía las propiedades mecánicas al tiempo que se conserven las propiedades ópticas, especialmente cuando la cantidad de nanopartículas minerales sea superior al 0,5% en masa en la mezcla de la etapa i, la citada mezcla puede comprender además al menos un antioxidante, siendo al menos el antioxidante o los antioxidantes parcialmente solubles en la matriz polimérica.

50 En un modo de realización particular, el antioxidante o los antioxidantes son mezclados a la matriz polimérica, antes de la adición de las nanopartículas minerales. Preferentemente, la matriz polimérica es en primer lugar fundida (etapa ii) en presencia del antioxidante o los antioxidantes, y después las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0 son mezcladas a la citada matriz (etapa i).

Ventajosamente, la mezcla de la etapa i puede comprender una cantidad de cómo mucho el 5% en masa de antioxidante, y preferentemente una cantidad de como mucho el 2% en masa de antioxidante. Por encima de una cantidad del 5% en masa de antioxidante en la citada mezcla, el material polimérico transparente obtenido puede ver degradadas sus propiedades ópticas y mecánicas.

- 5 El antioxidante o los antioxidantes de acuerdo con la invención pueden ser de cualquier tipo de antioxidantes bien conocidos por el especialista en la materia. Preferentemente, el antioxidante utilizado comprende un fosfito. A título de ejemplo, se puede citar como antioxidante el Ultrinox<sup>®</sup>626, el Irgafos<sup>®</sup>168 o el Irganox<sup>®</sup>HP2921.

10 El material polimérico transparente obtenido por el procedimiento de preparación de acuerdo con la presente invención puede ser ventajosamente utilizado para la fabricación de artículos ópticos, por una parte, de tipo lente óptica de instrumentos de puntería, visera de casco o lente oftálmica y, por otra, del tipo cristal de automóvil.

A título de ejemplo, el espesor de los artículos ópticos puede ser como mucho 15 mm, preferentemente al menos 0,1 mm y como mucho 5 mm, y de modo más preferente al menos 0,5 mm y como mucho 4 mm.

15 Típicamente, el artículo óptico puede ser fabricado a partir del citado material polimérico transparente por cualquier procedimiento de conformado bien conocido por el especialista en la materia, tal como el termoconformado, el drapeado, la extrusión, el calandrado, el estirado, la inyección, la inyección-compresión, o la mezcla por soplado.

Preferentemente, el material polimérico transparente de acuerdo con la invención es extruido en forma de un junco, siendo a continuación el citado junco granulado para ser sometido a otra puesta en forma por al menos uno de los procedimientos de conformado anteriormente mencionados, especialmente por inyección o por termocompresión, necesario para la fabricación del citado artículo óptico.

- 20 Otras características y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto a la luz de los ejemplos que siguen, siendo dados los citados ejemplos a título ilustrativo y en modo alguno limitativo.

### Ejemplos

El origen de los diferentes constituyentes utilizados en los ejemplos que siguen, es el siguiente:

- 25 - el primer polímero termoplástico es un policarbonato (PC) comercializado por la sociedad Bayer AG con la referencia Makrolon<sup>®</sup>AI2647;
- el segundo polímero termoplástico es un polimetacrilato de metilo (PMMA) comercializado por la sociedad Sigma-Aldrich Co con la referencia 200336; y
- las nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0 son comercializadas por la sociedad Southern Clay Product Inc con la referencia Cloisite<sup>®</sup>20A (C20A) o Cloisite<sup>®</sup>30B (C30B).

30 Estas nanopartículas minerales son de tipo laminado. Su dimensión es determinada por MET con un aumento de 40000 al menos en una veintena de clichés dispersando en primer lugar estas nanopartículas en el etanol y colocándolas después sobre una rejilla de cobre, y recubriéndolas finalmente de una película polímera amorfa transparente. Se encuentra así una anchura l, o dimensión media en número, aproximadamente igual a 1 nm, y una longitud L que va de 200 nm a 1000 nm. Así, de acuerdo con el análisis MET y por mediciones directas (relación d),

35 el factor de forma L/l de estas nanopartículas va de 200 a 1000.

### Preparación de los materiales polímeros

40 Los primero y segundo polímeros termoplásticos así como las nanopartículas que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0 son introducidos en primer lugar en un recipiente clásico para ser mezclados (etapa i) en el estado sólido con proporciones tales como las descritas en la tabla 1 que figura mas adelante, siendo determinadas las cantidades de los citados constituyentes por pesada.

45 A continuación, la mezcla de estos tres constituyentes en el estado sólido (primer polímero, segundo polímero y nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0) es introducida en una extrusora a fin de calentar la matriz polimérica, en mezcla, en el estado fundido (etapa ii). La citada extrusora puede ser de tipo de dos husillos con recirculación con la referencia DSM micro 15 y comercializada por la sociedad DSM Xplore, con una tasa de cizalladura de 40 vueltas por minuto. La mezcla de las nanopartículas (etapa i) es efectuada por consiguiente anteriormente a la etapa de calentamiento en el estado fundido (etapa ii) de la matriz polimérica.

50 La temperatura en la extrusora se fija de modo que haga fundir la matriz polimérica de la mezcla, siendo la temperatura de extrusión superior a la temperatura de transición vídriosa o temperatura de reblandecimiento del primer polímero termoplástico de policarbonato. Además, esta temperatura se fija preferentemente para limitar la termodegradación del primer polímero termoplástico de policarbonato. A título de ejemplo, la temperatura en la extrusora se fija en 260 °C.

5 La mezcla es efectuada durante una duración suficiente de manera que, por una parte, se obtenga una buena dispersión de las nanopartículas minerales en la mezcla y, por otra, se limite la degradación térmica del primer polímero termoplástico. La duración óptima utilizada para el tiempo de estancia del primer polímero termoplástico en el estado fundido en la mezcla es, en los ejemplos de realización, de 14 minutos, pero esta duración no es en modo alguno limitativa y puede estar comprendida entre 7 y 20 minutos.

10 Naturalmente, pueden considerarse otros modos de preparación. Por ejemplo, se pueden incorporar las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0 en la matriz polimérica ya en el estado fundido. Después de haber mezclado en el estado fundido la matriz polimérica por ejemplo durante 3 minutos, las citadas nanopartículas pueden ser en efecto incorporadas directamente en la matriz polimérica en el estado fundido por la tolva de alimentación de una extrusora, circulando así la mezcla formada en la cámara de extrusión durante una duración suficiente, por ejemplo 11 minutos. La mezcla de las nanopartículas (etapa i) es efectuada por consiguiente posteriormente a la etapa de calentamiento en el estado fundido (etapa ii) de la matriz polimérica, siendo preferido este modo de realización.

15 Se puede considerar igualmente mezclar conjuntamente los tres constituyentes de acuerdo con la invención a una temperatura que permita la puesta en práctica de la matriz polimérica con la ayuda de una extrusora. La mezcla de las nanopartículas (etapa i) es efectuada por consiguiente simultáneamente con la etapa de calentamiento en el estado fundido (etapa ii) de la matriz polimérica.

Al final de la mezcla, se obtiene el material polimérico que es puesto en forma de un junco a la salida de la extrusora. El citado junco es enfriado después y puesto en forma de granulados.

20 A fin de estudiar las propiedades mecánicas y ópticas de los materiales polímeros de acuerdo con la presente invención, los citados granulados experimentan una transformación necesaria para la realización de muestras para la determinación de las citadas propiedades.

#### **Propiedades mecánicas y ópticas**

25 Las propiedades mecánicas estudiadas son el coeficiente lineal de expansión térmica y el módulo de flexión, mientras que las propiedades ópticas estudiadas son la transmisión luminosa.

#### **Coefficiente lineal de expansión térmica (CLTE)**

El CLTE caracteriza la estabilidad térmica dimensional del material polimérico. Este coeficiente debe ser preferentemente lo más pequeño posible para limitar la dilatación térmica del material polimérico. Esta propiedad es muy importante especialmente para la aplicación de cristal de automóvil.

30 Las mediciones de CLTE son realizadas en muestras en forma de barras de tamaño 4 mm x 50 mm x 1,5 mm, por Análisis Térmico Mecánico con la ayuda de un viscoanalizador VA4000 comercializado por la sociedad Metravib. La incertidumbre sobre las mediciones de CLTE obtenidas es de  $0,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ .

Las barras son obtenidas a partir de granulados de los materiales polímeros puestos en forma con la ayuda de una prensa de termocompresión hidráulica de platos calefactores de marca DARRAGON:

35 Para la medición de CLTE, la muestra es colocada entre dos mordazas. La mordaza superior, solidaria de la columna de medición, registra el desplazamiento ligado a las variaciones de longitud de la muestra. Se aplica en primer lugar a la muestra una primera rampa de temperatura, de la temperatura ambiente a 100 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La muestra es enfriada a continuación hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 5 °C/min. Finalmente, la medición se efectúa durante la aplicación de una rampa de temperatura a una velocidad de 5 °C/min, de la temperatura ambiente a 90 °C.

#### **Módulo de flexión**

El módulo de flexión caracteriza la rigidez del material polimérico. Cuanto más elevado es el módulo de flexión, mayor es la rigidez del citado material.

45 Las mediciones de módulo de flexión son realizadas en muestras en forma de barras de tamaño 4 mm x 50 mm x 1,5 mm.

Las barras son obtenidas a partir de granulados de los materiales polímeros puestos en forma con la ayuda de una prensa de termocompresión hidráulica de platos calefactores de marca DARRAGON. El módulo de flexión de las citadas barras es determinado gracias a un viscoanalizador VA4000 comercializado por la sociedad Metravib.

50 La muestra es llevada a una temperatura de 30 °C, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Después, la medición del módulo es realiza en un nivel de temperatura de 30 °C durante 10 minutos. La frecuencia de oscilación aplicada es de 1 Hz y el desplazamiento dinámico (amplitud de oscilaciones) es de 5 µm.

**Transmisión luminosa**

La transmisión luminosa caracteriza la transparencia del material polimérico. Cuanto más elevada es la transmisión luminosa, mejor es la transparencia del citado material.

5 Las mediciones de transmisión luminosa son realizadas a una longitud de onda de 650 nm con muestras en forma de barras de tamaño 4 mm x 50 mm x 1,5 mm con la ayuda de un espectrómetro Cary 50 comercializado por la sociedad Varian.

Las barras son obtenidas a partir de los granulados de los materiales polímeros puestos en forma con la ayuda de una prensa de termocompresión hidráulica de platos calefactores de marca DARRAGON.

10 Lo resultados obtenidos están reunidos en la tabla 1 que sigue. Los ejemplos comparativos están indicados por Cx. Se observará que las cantidades de PC y de PMMA están expresadas en partes en peso (pcr) por 100 partes en peso de polímeros. La cantidad de nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0 es expresada en porcentaje (%) en masa en la mezcla de la etapa i. Además, la transmisión luminosa es expresada en % con relación a la muestra 0 de referencia que comprende únicamente PC, según la ecuación siguiente:

$$\frac{\text{transmisión de una muestra n}}{\text{transmisión de la muestra n 1 de referencia}} \times 100$$

15 Tabla 1

Muestra material polimérico	Mezcla				CLTE (10 <sup>-6</sup> .C <sup>o-1</sup> )	Transmisión luminosa (% con respecto a muestra 0)	Módulo de flexión (GPa)
	Matriz polimérica		Nanopartículas				
	PC(pcr)	PMMA (pcr)	C20A (%)	C30B (%)			
C1	100	0	0	0	73	100	2,42
C2	100	0	0,25	0	64	81	2,51
C3	100	0	0	0,25	66	86	2,62
C4	95	5	0	0	71	100	2,49
5	95	5	0,25	0	62	86	2,87
6	95	5	0	0,25	64	99	3,47

La tabla 1 ilustra la sinergia entre la presencia de un segundo polímero termoplástico transparente diferente del policarbonato, en particular el PMMA, y la adición de nanopartículas que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1 (0,25% de C20A (muestra 5) o de C30B (muestra 6)).

20 Las muestras 5 y 6 realizadas de acuerdo con la presente invención presentan así una excelente transmisión luminosa para un módulo de flexión muy superior al obtenido por las muestras C1 a C4.

Por otra parte, la dilatación térmica está limitada ventajosamente para las muestras conformes con la invención debido a la disminución del CLTE.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de un material polimérico transparente caracterizado porque comprende en un orden indiferente las etapas i e ii consistentes en:
- i. mezclar:
- 5 - nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0, siendo determinado el factor de forma como se describió en la descripción, y
- una matriz polimérica que comprenda una cantidad de al menos el 80% en masa de un primer polímero termoplástico de policarbonato (PC), y de un segundo polímero termoplástico transparente diferente del primer polímero termoplástico,
- 10 para obtener una mezcla,
- ii. calentar la matriz polimérica sola o en mezcla, en el estado fundido.
- para obtener el material polimérico transparente, comprendiendo la mezcla i una cantidad suficientemente inferior al 5% en masa de nanopartículas que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0, y no implicando la etapa i nanopartículas minerales en forma de premezcla obtenida con un polímero termoplástico en estado fundido elegido entre el policarbonato (PC), el poliestireno (PS) y el polimetacrilato de metilo (PMMA).
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz polimérica comprende al menos el 90% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato, preferentemente al menos el 95% en masa del primer polímero termoplástico de policarbonato.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el factor de forma es superior o igual a 2, preferentemente superior o igual a 5, preferentemente superior o igual a 10, preferentemente superior o igual a 50, preferentemente superior o igual a 100, en particular superior o igual a 200.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el segundo polímero es elegido entre los homopolímeros de estireno, de acrilato, y de acrilamida, o de sus mezclas.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el segundo polímero es elegido entre los copolímeros de estireno, de acrilato, de acrilamida y de monómero de policarbonato, o de sus mezclas.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0 son elegidas entre las nanopartículas de carbonatos de metales alcalinotérreos, de polisilicatos, y de óxidos metálicos.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma estrictamente superior a 1,0 son elegidas entre las nanopartículas de carbonato de calcio, de montmorillonita, de alúmina, y de bohemita.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de la etapa i comprende una cantidad de cómo mucho el 2% en masa de nanopartículas minerales que tienen un factor de forma estrictamente superior a 1,0, preferentemente una cantidad de cómo mucho el 1% en masa de las citadas nanopartículas minerales, en particular una cantidad de cómo mucho el 0,5% en masa de las citadas nanopartículas minerales.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de la etapa i comprende además nanopartículas minerales que tengan un factor de forma igual a 1.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque las nanopartículas minerales que tengan un factor de forma igual a 1 son elegidas entre las nanopartículas de carbonatos de metales alcalinotérreos, de sulfatos de metales alcalinotérreos, de óxidos metálicos, de óxidos de metaloides, y de siloxanos.
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque la mezcla de la etapa i comprende una cantidad de cómo mucho el 10% en masa de nanopartículas minerales, y preferentemente de como mucho el 5% en masa de nanopartículas minerales.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la dimensión de las nanopartículas minerales es como mucho 300 nm, preferentemente como mucho 100 nm, y de modo más preferente de al menos 10 nm y como mucho 70 nm, siendo determinada la dimensión de las nanopartículas como se indicó en la descripción.

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de la etapa i comprende además un antioxidante.

5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la mezcla de la etapa i comprende una cantidad de cómo mucho el 5% en masa de antioxidante y preferentemente de como mucho el 2% en masa de antioxidante.

15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado porque el antioxidante comprende un fosfito.