

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 632**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/12** (2006.01)

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2011 E 11709734 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2553018**

54 Título: **Materias moldeables termoplásticas con propiedades ópticas mejoradas**

30 Prioridad:

**26.03.2010 EP 10157863**

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

**26.02.2014**

73 Titular/es:

**STYROLUTION GMBH (100.0%)  
Erlenstrasse 2  
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, MATTHIAS;  
LEBER, LUDGER;  
DATKO, ACHIM;  
BRAUN, LEONIE FELICITAS;  
LEMAIRE, CHRISTIAN;  
CHAROENSIRISOMBOON, PIYADA y  
PEPERS, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 444 632 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

Materias moldeables termoplásticas con propiedades ópticas mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a materias moldeables termoplásticas, que contienen una mezcla de
- (a) del 10 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo como componente (A), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- 10 (a1) del 90 al 100 % en peso, con respecto a (A), de metacrilato de metilo como componente (A1) y
- (a2) del 0 al 10 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (A2) y
- 15 (b) del 20 al 60 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero como componente (B), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- (b1) del 70 al 90 % en peso, con respecto a (B), de un monómero vinilaromático como componente (B1) y
- 20 (b2) del 10 al 30 % en peso, con respecto a (B), de un cianuro de vinilo como componente (B2) y
- (c) del 20 al 70 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto como componente (C), que puede obtenerse a partir de
- 25 (c1) del 50 al 70 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- (c11) del 65 al 89,9 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y
- 30 (c12) del 10 al 34,9 % en peso con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y
- (c13) del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y
- 35 (c2) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- (c21) del 30 al 49,9 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y
- 40 (c22) del 50 al 69,9 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22), y
- 45 (c23) del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y
- (c3) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 50 (c31) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y
- (c32) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de otro monómero como componente (C32), y
- 55 (d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C).

60 Además, la presente invención se refiere a procedimientos para la fabricación de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, su uso y los cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de las mismas.

65 Por el documento WO 97/08241 se conocen materias moldeables que están constituidas por un polímero duro de metacrilato de metilo, un polímero duro de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y un copolímero de injerto blando que comprende un núcleo de injerto elástico como caucho, una primera envuelta de injerto de un polímero de compuesto vinilaromático-metacrilato de alquilo y una segunda envuelta de injerto de un polímero de (met)acrilato de

alquilo. Estas materias moldeables se caracterizan por buena resistencia al choque, alta capacidad de flujo, alta transmisión de luz, baja proporción de luz dispersa y bajo matiz amarillo en bordes.

5 Para mejorar las propiedades mecánicas de materias moldeables termoplásticas se conoce el uso de copolímeros de injerto elásticos como caucho, en los que el núcleo de injerto está constituido por partículas aglomeradas comparativamente grandes que pueden obtenerse durante la preparación de los núcleos de injerto mediante adición de un polímero de aglomeración. Tales materias moldeables a base de las más distintas matrices de plástico así como sus procedimientos de preparación se describen por ejemplo en los documentos WO 01/83574 y WO 10 02/10222. Habitualmente, tales materias moldeables termoplásticas que contienen núcleos de injerto de partículas aglomeradas comparativamente grandes presentan sin embargo propiedades ópticas empeoradas.

15 En los documentos WO 2005/075560 y WO 2007/036495 se divulgan materias moldeables termoplásticas a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y copolímeros de injerto blandos, que presentan propiedades mecánicas y/u ópticas mejoradas de manera adicional. Estos copolímeros de injerto comprenden un núcleo y una primera y una segunda envuelta de injerto, estando caracterizado en el caso del documento WO 2005/075560 el núcleo por una distribución del tamaño de partícula y composición especiales; en el documento WO 2007/036495 se describen como esencial una distribución del tamaño de partícula especial del núcleo así como una diferencia especial entre el índice de refracción del copolímero de injerto y la matriz.

20 En el documento WO 2005/059029 se describen materias moldeables termoplásticas a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y copolímeros de injerto blandos que presentan con propiedades mecánicas, reológicas y ópticas comparables una estabilidad frente a productos químicos mejorada, por ejemplo estabilidad frente a disolventes o absorción de agua. Estos copolímeros 25 de injerto comprenden un núcleo y una primera y una segunda envuelta de injerto, caracterizándose la primera envuelta de injerto por un contenido en compuesto vinilaromático relativamente bajo y un contenido en ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico relativamente alto.

30 Con frecuencia se produce sin embargo en determinadas aplicaciones, en particular con efecto de la humedad durante un tiempo más largo, un empeoramiento de las propiedades ópticas, en particular un aumento del enturbiamiento y/o un aumento de defectos visualmente distinguibles, las denominadas "motas".

35 Por tanto la presente invención se basaba en el objetivo de poner a disposición materias moldeables termoplásticas a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y copolímeros de injerto blandos, que además de buenas propiedades mecánicas presentan también una estabilidad a largo plazo mejorada, en particular bajo el efecto de la humedad, con respecto a sus propiedades ópticas, en particular un aumento reducido del enturbiamiento y/o un aumento reducido de defectos visualmente distinguibles. Otro objetivo era facilitar materias moldeables termoplásticas de este tipo, cuyas propiedades mecánicas y/u ópticas se vieran influidas lo menos posible por las condiciones de procedimiento en la fabricación de cuerpos moldeados, 40 por ejemplo la temperatura de moldeo por inyección en la fabricación de cuerpos moldeados por inyección.

De acuerdo con esto se encontraron las materias moldeables termoplásticas definidas anteriormente, siendo esencial de la invención que

- 45
- el componente (C32) sea un monómero vinilaromático y
  - el copolímero de injerto (C) se prepare mediante polimerización por emulsión y se aisle de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento.

50 Además se encontraron procedimientos para su preparación, su uso para la fabricación de cuerpos moldeados así como cuerpos moldeados que contienen las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención.

55 Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y copolímeros de injerto blandos presentan además de buenas propiedades mecánicas también una estabilidad a largo plazo mejorada, en particular bajo el efecto de la humedad, con respecto a sus propiedades ópticas, en particular un aumento reducido del enturbiamiento y/o un aumento reducido de defectos visualmente distinguibles. En particular usando metacrilato de alilo como componente (C23) se obtienen materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, cuyas propiedades mecánicas y/u ópticas se vean influidas lo menos posible por las condiciones de procedimiento en la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo la temperatura de moldeo por inyección en la fabricación de cuerpos 60 moldeados por inyección.

Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, los procedimientos, usos y los cuerpos moldeados se describen a continuación.

65 Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen una mezcla de

- (a) del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo como componente (A), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- 5 (a1) del 90 al 100 % en peso, preferentemente del 92 al 98 % en peso, con respecto a (A), de metacrilato de metilo como componente (A1) y
- (a2) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (A2) y
- 10 (b) del 20 al 60 % en peso, preferentemente del 25 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero como componente (B), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- 15 (b1) del 70 al 90 % en peso, preferentemente del 75 al 85 % en peso, con respecto a (B), de un monómero vinilaromático como componente (B1) y
- (b2) del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, con respecto a (B), de un cianuro de vinilo como componente (B2) y
- 20 (c) del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto preparado mediante polimerización por emulsión y aislado de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento como componente (C), que puede obtenerse a partir de
- 25 (c1) del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 55 al 64 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 30 (c11) del 65 al 89,9 % en peso, preferentemente del 69 al 84 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y
- (c12) del 10 al 34,9 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y
- 35 (c13) del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 4 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y
- (c2) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 40 (c21) del 30 al 49,9 % en peso, preferentemente del 33 al 44,5 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y
- 45 (c22) del 50 al 69,9 % en peso, preferentemente del 55 al 66,5 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22), y
- 50 (c23) del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y
- (c3) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 55 (c31) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y
- 60 (c32) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de un monómero vinilaromático como componente (C32), y
- (d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C).
- 65 Los polímeros de metacrilato de metilo (componente (A)) usados en las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención son o bien homopolímeros de metacrilato de metilo (MMA) o copolímeros de MMA con

hasta el 10 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico.

Como éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico (componente (A2)) puede usarse acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo y acrilato de 2-etilhexilo así como mezclas de los mismos, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente acrilato de metilo.

Los polímeros de metacrilato de metilo (MMA) pueden prepararse mediante polimerización en sustancia, en disolución o en perla según procedimientos conocidos (véase por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen IX, "Polymethacrylate", Vieweg/Essex, Carl-Hanser-Verlag 1975) y pueden obtenerse comercialmente. Preferentemente se usan polímeros de metacrilato de metilo cuyos valores promedio en peso M<sub>w</sub> de las masas molares se encuentran en el intervalo de 60.000 a 300.000 g/mol (determinados mediante dispersión de luz en cloroformo).

El componente (B) es un copolímero de un monómero vinilaromático (componente (B1)) y cianuro de vinilo (componente (B2)).

Como monómeros vinilaromáticos (componente B1) puede usarse estireno, estireno sustituido de una a tres veces con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tales como p-metilestireno o terc-butilestireno así como α-metilestireno, preferentemente estireno, α-metilestireno o una mezcla de estos monómeros, en particular preferentemente estireno.

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

Fuera del intervalo indicado anteriormente de la composición del componente (B) se obtienen habitualmente a temperaturas de procesamiento por encima de 240 °C materias moldeables que presentan enturbiamientos.

Los copolímeros (B) pueden prepararse según procedimientos conocidos, tales como mediante polimerización en sustancia, en disolución, en suspensión o en emulsión, preferentemente mediante polimerización en disolución (véase el documento GB-A 14 72 195). Se prefieren a este respecto copolímeros (B) con masas molares M<sub>w</sub> de 60.000 a 300.000 g/mol, determinadas mediante dispersión de luz en dimetilformamida.

La mezcla de los componentes (A) y (B), que forma la matriz dura de las materias moldeables termoplásticas, puede encontrarse por ejemplo en forma de una mezcla física de los componentes individuales (A) y (B), una denominada combinación. La mezcla de los componentes (A) y (B) en las materias moldeables termoplásticas puede usarse también en forma de un copolímero (AB), conteniendo el copolímero (AB) todos los componentes (A1), (B1), (B2) y eventualmente (A2) como componentes monoméricos. Lógicamente pueden usarse sin embargo también mezclas que contienen los componentes (A), (B) y copolímeros (AB).

En esta forma de realización de la invención, en la que se usa la mezcla de los componentes (A) y (B) en forma de un copolímero (AB), las materias moldeables termoplásticas comprenden

(ab) del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 45 al 75 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), de un copolímero como componente (AB), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de

(ab1) del 30 al 50 % en peso, preferentemente del 35 al 45 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A1), y

(ab2) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0 al 5 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A2), y

(ab3) del 40 al 65 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B1) y

(ab4) del 5 al 20 % en peso, preferentemente del 7 al 14 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B2), y

(c) del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), del componente (C), y

(d) eventualmente componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C).

Los procedimientos para la fabricación del componente (AB) se conocen por el experto y están descritos en la bibliografía, por ejemplo en el documento EP 1 548 061 A1.

Como componente (C) se usa un copolímero de injerto, compuesto de núcleo (C1) y dos envueltas de injerto aplicadas sobre el mismo (C2) y (C3).

5 El núcleo (C1) representa la capa base de injerto y presenta un índice de hinchamiento QI de 15 a 60, en particular de 20 a 50, determinado mediante medición de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

Como 1,3-dieno (componente (C11)) del núcleo de copolímero de injerto (componente C1) puede usarse butadieno y/o isopreno, preferentemente 1,3-butadieno.

10 Como monómeros vinilaromáticos (componente (C12)) puede usarse estireno, estireno sustituido de una a tres veces con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tales como p-metilestireno o terc-butilestireno así como α-metilestireno, preferentemente estireno, α-metilestireno o una mezcla de estos monómeros, en particular preferentemente estireno.

15 Como polímero de aglomeración (componente (C13)) pueden usarse sustancias conocidas por el experto y descritas por ejemplo en los documentos WO 01/83574, WO 02/10222 o DE-A 24 27 960. Como polímeros de aglomeración son adecuados, por ejemplo, polímeros de éster acrílico, preferentemente copolímeros de acrilato de etilo y metacrilamida, en los que la proporción de acrilato de etilo asciende a del 80 al 99,9 % en peso y la proporción de metacrilamida asciende a del 0,1 al 20 % en peso (refiriéndose este % en peso respectivamente al peso total del  
20 copolímero), y usándose estos polímeros de éster acrílico preferentemente en forma de una dispersión acuosa; la concentración de los polímeros de éster acrílico en una dispersión de este tipo asciende preferentemente a del 3 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 20 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión.

25 La preparación del núcleo (C1) se realiza en dos etapas según procedimientos conocidos por el experto y descritos por ejemplo en el documento WO 01/83574. Habitualmente se prepara en la primera etapa a partir de los componentes (C11) y (C12) según procedimientos conocidos por el experto de la polimerización en emulsión (véase por ejemplo Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 1, pág. 401 y siguientes) un núcleo que presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C y cuyo tamaño de partícula promedio D<sub>50</sub>  
30 (determinado según el procedimiento descrito a continuación) se encuentra por regla general en el intervalo de 30 a 240 nm, preferentemente en el intervalo de 50 a 180 nm. En una segunda etapa se realiza, según procedimientos conocidos por el experto y descritos por ejemplo en el documento WO 01/83574, la reacción del núcleo obtenido en la primera etapa con el polímero de aglomeración (C13), tras lo cual se obtiene el núcleo (C1) que comprende además de núcleos aglomerados con tamaños de partícula más grandes correspondientemente por regla general  
35 también aún núcleos no aglomerados de los tamaños de partícula mencionados anteriormente. En formas de realización preferentes, el núcleo (C1) presenta distribuciones del tamaño de partícula bimodales o multimodales descritas por ejemplo en el documento WO 01/83574, prefiriéndose especialmente una distribución del tamaño de partícula bimodal. El núcleo (C1) presenta de manera insignificante del tipo de la distribución del tamaño de partícula y como promedio de todas las partículas por regla general un tamaño de partícula promedio D<sub>50</sub> (determinado según  
40 procedimiento descrito a continuación) en el intervalo de 100 nm a 600 nm. Sobre el núcleo (C1) se aplica la envuelta de injerto (C2) que contiene los monómeros (C21), (C22) y (C23).

Como monómeros vinilaromáticos (componente C21) puede usarse estireno, estireno sustituido de una a tres veces con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tales como p-metilestireno o terc-butilestireno así como α-metilestireno, preferentemente  
45 estireno, α-metilestireno o una mezcla de estos monómeros, en particular preferentemente estireno.

Como componente (C22) pueden usarse éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico, éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico o sus mezclas. Los ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico adecuados son metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo, metacrilato de n-, i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo o metacrilato de 2-etilhexilo, prefiriéndose especialmente metacrilato de metilo, así como  
50 mezclas de estos monómeros. Los ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico adecuados son los monómeros ya descritos como componente (A2). Preferentemente puede usarse como componente (C22) una mezcla del 80 al 98 % en peso de metacrilato de metilo y del 2 al 20 % en peso de acrilato de n-butilo, respectivamente con respecto al peso total del componente (C22).  
55

Como monómeros del componente (C23) pueden usarse monómeros habituales de acción reticulante, o sea esencialmente comonómeros di- o polifuncionales, en particular di(met)acrilatos de alquilenglicol tales como di(met)acrilato de etilen-, propilen- y butilenglicol, metacrilato de alilo, (met)acrilatos de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, vinilbencenos tales como di- o trivinilbenceno o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo en forma de una  
60 mezcla de isómeros. De manera especialmente preferente se usa como componente (C23) metacrilato de alilo, dado que en esta forma de realización de la invención se obtienen materias moldeables termoplásticas cuyas propiedades mecánicas y/u ópticas no se ven influidas en absoluto o se ven influidas sólo poco por las condiciones de procedimiento en la fabricación de cuerpos moldeados, en particular por la temperatura de moldeo por inyección en  
65 la fabricación de cuerpos moldeados por inyección.

Sobre la envuelta de injerto (C2) se aplica a su vez otra envuelta de injerto (C3) que presenta los monómeros (C31) y (C32). Los monómeros (C31) son ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico, tratándose en caso de los monómeros (C32) de acuerdo con la invención de uno o varios monómeros vinilaromáticos.

5 Como ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico (monómeros C31) pueden usarse metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo, metacrilato de n-, i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo o metacrilato de 2-etilhexilo, prefiriéndose especialmente metacrilato de metilo, así como mezclas de estos monómeros.

10 Como monómeros vinilaromáticos (componente (C32)) se usan de acuerdo con la invención estireno, estireno sustituido de una a tres veces con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tales como p-metilestireno o terc-butilestireno así como  $\alpha$ -metilestireno, preferentemente estireno,  $\alpha$ -metilestireno o una mezcla de estos monómeros, en particular preferentemente estireno.

15 La preparación de las dos envueltas de injerto (C2) y (C3) se realiza en presencia del núcleo (C1) según procedimientos conocidos en la bibliografía, en particular mediante polimerización por emulsión (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 1, pág. 401 y siguientes). Mediante el denominado modo de conducción por siembra aplicado a este respecto no se forman partículas nuevas durante la preparación de las dos envueltas de injerto. La polimerización en emulsión se desencadena habitualmente mediante iniciadores de polimerización.

En la polimerización en emulsión pueden usarse emulsionantes ionógenos y no ionógenos.

25 Ciertos emulsionantes adecuados son por ejemplo sulfosuccinato de dioctilsodio, laurilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, sulfonatos de alquilfenoxipolietileno y sales de ácidos carbónicos y sulfónicos de cadena larga.

30 Como emulsionantes no ionógenos son adecuados, por ejemplo, poliglicoléteres de alcoholes grasos, alquilarilpoliglicoléteres, monoetanolamidas de ácidos grasos así como amidas y aminas de ácidos grasos etoxiladas.

Con respecto al peso total del copolímero de injerto en emulsión se encuentra la cantidad de emulsionante total preferentemente en del 0,05 al 5 % en peso.

35 Como iniciadores de polimerización pueden usarse peroxodisulfatos de amonio y alcalinos tales como peroxodisulfato de potasio así como sistemas de combinación de iniciadores tales como persulfato de sodio, hidrosulfito de sodio, persulfato de potasio, formaldehído-sulfoxilato de sodio y peroxodisulfato de potasio, sulfato de sodio-ditionito de hierro II, pudiéndose encontrar la temperatura de polimerización en el caso de los peroxodisulfatos de amonio y alcalinos que van a activarse térmicamente a de 50 °C a 100 °C y en las combinaciones de iniciadores, que son eficaces como sistemas redox, por debajo de esto, por ejemplo en el intervalo de 20 °C a 50 °C.

La cantidad de iniciador total se encuentra preferentemente entre el 0,02 % y el 1,0 % en peso, con respecto al polímero en emulsión acabado.

45 Tanto en la preparación de la etapa base, es decir del núcleo (C1), como en la preparación de las dos etapas de injerto, es decir de las dos envueltas de injerto (C2) y (C3), pueden usarse además reguladores de la polimerización. Como reguladores de la polimerización sirven entre otros alquilmcaptanos tales como por ejemplo n- o terc-dodecilmercaptano. Los reguladores de la polimerización se usan habitualmente en una cantidad del 0,01 al 2,0 % en peso, con respecto a la respectiva etapa.

50 Por lo demás se prepara el copolímero de injerto en emulsión que va a usarse de acuerdo con la invención de modo que se dispone una mezcla acuosa que está compuesta de monómeros, reticuladores, emulsionantes, iniciador, reguladores y un sistema tampón en un reactor inertizado con nitrógeno, se inertiza en frío con agitación y entonces en el transcurso de 15 a 120 minutos se lleva a la temperatura de polimerización. A continuación se polimeriza hasta una conversión de al menos el 95 %. Los monómeros, reticulantes, emulsionantes, iniciador y reguladores pueden introducirse también completa o parcialmente como alimentación a la muestra acuosa.

60 Eventualmente tras un tiempo de reacción posterior de 15 a 600 minutos se generan las etapas (C2) y (C3) con la alimentación de los monómeros en presencia de la ya formada etapa (C1) mediante polimerización por emulsión.

65 El aislamiento del copolímero de injerto (C) preparado mediante polimerización por emulsión de la mezcla de reacción obtenida (con frecuencia denominada "látex") se realiza de acuerdo con la invención mediante precipitación por cizallamiento según procedimientos en sí conocidos, por regla general seguida de filtración y secado posterior. La precipitación por cizallamiento, es decir la coagulación y precipitación del copolímero de injerto de la mezcla de reacción mediante el efecto de fuerzas de cizallamiento mecánicas se conoce por el experto y se describe en la bibliografía, por ejemplo en los documentos WO 98/28344, WO 00/32376, WO 2006/087279. El aislamiento del

copolímero de injerto (C) preparado mediante polimerización por emulsión de la mezcla de reacción obtenida puede realizarse básicamente también mediante secado por pulverización según procedimientos en sí conocidos, sin embargo el secado por pulverización es en la mayoría de los casos más caro en comparación con la precipitación por cizallamiento.

5 El secado puede realizarse por ejemplo mediante liofilización, secado por pulverización, secado en lecho fluidizado y secado con aire circulante.

10 El copolímero de injerto en emulsión precipitado puede procesarse también sin secado.

El copolímero de injerto (C) presenta preferentemente un índice de hinchamiento QI de 10 a 40, en particular de 12 a 35. El índice de hinchamiento se determina a este respecto mediante medición de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

15 La distribución del tamaño de partícula del copolímero de injerto (C) es preferentemente bimodal, encontrándose el primer máximo de la distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 80 a 200 nm, preferentemente en el intervalo de 100 a 160 nm, y encontrándose el segundo máximo de la distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 250 a 500 nm, preferentemente en el intervalo de 300 a 450 nm (respectivamente determinado según el procedimiento descrito a continuación).

20 Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se caracterizan preferentemente además por que la proporción en peso de la primera envuelta de injerto (C2) con respecto a la segunda envuelta de injerto (C3) se encuentra en el intervalo de 1,5 : 1 a 1 : 1,5.

25 Como aditivos habituales (D) se tienen en consideración todas aquéllas sustancias que se disuelven bien en los componentes (A), (B) y (C) o (AB) y (C), o son muy miscibles con éstos. Los aditivos adecuados son entre otros colorantes y pigmentos de color, estabilizadores, lubricantes, agentes ignífugos y agentes antiestáticos.

30 La preparación de las materias moldeables de acuerdo con la invención a partir de los componentes (A), (B), (C) y en caso deseado (D) o (AB), (C) y en caso deseado (D) se realiza según procedimientos conocidos por el experto, en particular mediante mezclado de los componentes en la masa fundida con dispositivos conocidos por el experto a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 300 °C, en particular a de 200 °C a 280 °C.

35 Los procedimientos preferentes para la fabricación de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención son aquéllos en los que

(a) del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo como componente (A), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de

40 (a1) del 90 al 100 % en peso, preferentemente del 92 al 98 % en peso, con respecto a (A), de metacrilato de metilo como componente (A1) y

45 (a2) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (A2) y

(b) del 20 al 60 % en peso, preferentemente del 25 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero como componente (B), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de

50 (b1) del 70 al 90 % en peso, preferentemente del 75 al 85 % en peso, con respecto a (B), de un monómero vinilaromático como componente (B1) y

55 (b2) del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, con respecto a (B), de un cianuro de vinilo como componente (B2), y

(c) del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto como componente (C), que puede obtenerse a partir de

60 (c1) del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 55 al 64 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1) que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

65 (c11) del 65 al 89,9 % en peso, preferentemente del 69 al 84 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y



## ES 2 444 632 T3

(c12) del 10 al 34,9 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y

5 (c13) del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 4 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y

(c2) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

10 (c21) del 30 al 49,9 % en peso, preferentemente del 33 al 44,5 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y

15 (c22) del 50 al 69,9 % en peso, preferentemente del 55 al 66,5 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22) y

20 (c23) del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y

(c3) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

25 (c31) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y

30 (c32) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de otro monómero como componente (C32), y

(d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), se mezclan en fundido, siendo esencial de la invención que

- 35 - como componente (C32) se use un monómero vinilaromático y  
- el copolímero de injerto (C) se prepare mediante polimerización por emulsión y se aísle de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento de la mezcla de reacción.

40 Otros procedimientos preferentes para la fabricación de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención son aquéllos en los que

(ab) del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 45 al 75 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), de un copolímero como componente (AB), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de

45 (ab1) del 30 al 50 % en peso, preferentemente del 35 al 45 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A1), y

50 (ab2) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0 al 5 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A2), y

(ab3) del 40 al 65 % en peso, preferentemente del 45 al 55 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B1) y

55 (ab4) del 5 al 20 % en peso, preferentemente del 7 al 14 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B2), y

(c) del 20 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), de un copolímero de injerto como componente (C), que puede obtenerse a partir de

60 (c1) del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 55 al 64 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

65 (c11) del 65 al 89,9 % en peso, preferentemente del 69 al 84 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y

(c12) del 10 al 34,9 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y

5 (c13) del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 4 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y

(c2) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

10 (c21) del 30 al 49,9 % en peso, preferentemente del 33 al 44,5 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y

15 (c22) del 50 al 69,9 % en peso, preferentemente del 55 al 66,5 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22) y

20 (c23) del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,5 al 2 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y

(c3) del 15 al 25 % en peso, preferentemente del 18 al 22 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

25 (c31) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y

30 (c32) del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 35 al 65 % en peso, con respecto a (C3), de otro monómero como componente (C32), y

(d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), se mezclan en fundido, siendo esencial de la invención que

- 35
- como componente (C32) se use un monómero vinilaromático y
  - el copolímero de injerto (C) se prepare mediante polimerización por emulsión y ese aísle de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento.

40 Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se caracterizan en una forma de realización preferente por que el índice de refracción ( $n_D-C_2$ ) de la primera envuelta de injerto (C2) es inferior al índice de refracción ( $n_D-C_3$ ) de la segunda envuelta de injerto (C3). Preferentemente, el índice de refracción ( $n_D-C_2$ ) de la primera envuelta de injerto (C2) es al menos en un 2 %, en particular en al menos un 3 %, inferior al índice de refracción ( $n_D-C_3$ ) de la segunda envuelta de injerto (C3).

45 En otra forma de realización preferente, las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención están caracterizadas por que la magnitud de la diferencia del índice de refracción ( $n_D-C$ ) del componente total (C) y el índice de refracción ( $n_D-AB$ ) de la matriz total de los componentes (A) y (B) o (AB) es inferior o igual a 0,02, en particular inferior o igual a 0,015.

50 En otra forma de realización preferente, las materias moldeables de acuerdo con la invención están caracterizadas además por que la magnitud de la diferencia entre el índice de refracción ( $n_D-C_2C_3$ ) de la envuelta de injerto total del copolímero de injerto C y el índice de refracción ( $n_D-C_1$ ) del núcleo (C1) es inferior a 0,06, en particular inferior a 0,01, de manera muy especialmente preferente igual a 0,00. Las materias moldeables de acuerdo con esta forma de realización se caracterizan por un enturbiamiento especialmente bajo.

55 Los índices de refracción mencionados pueden determinarse respectivamente según los procedimientos mencionados aún a continuación (véase ejemplos).

60 A partir de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden fabricarse piezas moldeadas en particular mediante moldeo por inyección o mediante moldeo por soplado. Las materias moldeables termoplásticas sin embargo pueden también comprimirse, calandrarse, extruirse o conformarse a vacío.

65 Las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención a base de polímeros duros de metacrilato de metilo, polímeros duros de compuesto vinilaromático-cianuro de vinilo y copolímeros de injerto blandos presentan además de buenas propiedades mecánicas también una estabilidad a largo plazo mejorada, en particular bajo el efecto de la humedad, con respecto a sus propiedades ópticas, en particular un aumento reducido del

enturbiamiento y/o un aumento reducido de defectos visualmente distinguibles. En particular usando metacrilato de alilo como componente (C23) se obtienen materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención cuyas propiedades mecánicas y/u ópticas se ven influidas lo menos posible por las condiciones de procedimiento en la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo la temperatura de moldeo por inyección en la fabricación de cuerpos moldeados por inyección.

### Ejemplos

En los siguientes ejemplos de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos se prepararon respectivamente materias moldeables termoplásticas y se determinaron las siguientes propiedades:

Índice de refracción  $n_D$  [sin dimensión]:

Los índices de refracción ( $n_D-C1$ ), ( $n_D-C$ ) y ( $n_D-AB$ ) se midieron en láminas que se presionaron previamente a partir de los respectivos núcleos poliméricos (C1), polímeros (C) o mezclas de polímeros de los componentes (A) y (B) o (AB) en una prensa IWK a 200 °C y una presión de 3 - 5 bar durante 2 min y finalmente se prensaron posteriormente a 200 °C y 200 bar durante 3 min. Las mediciones se realizaron a 20 °C con un refractómetro Abbé según el procedimiento para la medición de los índices de refracción con cuerpos sólidos (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, volumen 2/1, pág. 486, Herausgeber E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, Múnich-Berlín 1961).

El índice de refracción ( $n_D-C_2$ ) se calculó de manera incremental según la siguiente fórmula:

$$(n_D-C_2) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C2} * (n_D-M_i^{C2})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C2}]}$$

donde  $x_i^{C2}$  son las partes en peso del componente monomérico  $M_i^{C2}$  que constituye la envuelta de injerto (C2), ( $n_D-M_i^{C2}$ ) es el incremento del índice de refracción del componente monomérico  $M_i^{C2}$  que constituye la envuelta de injerto (C2) y n es el número de componentes monoméricos distintos entre sí que constituyen la envuelta de injerto (C2).

El índice de refracción ( $n_D-C_3$ ) se calculó de manera incremental según la siguiente fórmula:

$$(n_D-C_3) = \frac{\sum_{i=1}^n [x_i^{C3} * (n_D-M_i^{C3})]}{\sum_{i=1}^n [x_i^{C3}]}$$

donde  $x_i^{C3}$  son las partes en peso del componente monomérico  $M_i^{C3}$  que constituye la envuelta de injerto (C3), ( $n_D-M_i^{C3}$ ) es el incremento del índice de refracción del componente monomérico  $M_i^{C3}$  que constituye la envuelta de injerto (C3) y n es el número de componentes monoméricos distintos entre sí que constituyen la envuelta de injerto (C3).

Como incrementos del índice de refracción ( $n_D-M_i^{C2}$ ) o ( $n_D-M_i^{C3}$ ) de los componentes monoméricos  $M_i^{C2}$  o  $M_i^{C3}$  que constituyen las envueltas de injerto (C2) o (C3) se usaron los siguientes valores:

estireno:	1,592
metacrilato de metilo:	1,492
acrilato de butilo:	1,466
acrilato de dihidrodiciclopentadienilo:	1,539
metacrilato de alilo:	1,510

El índice de refracción ( $n_D-C_2C_3$ ) de la envuelta de injerto total se calculó según la siguiente fórmula:

$$(n_D-C_2C_3) = [y^{C2} * (n_D-C_2) + y^{C3} * (n_D-C_3)] / [y^{C2} + y^{C3}]$$

donde  $y^{C2}$  o  $y^{C3}$  son las respectivas partes en peso de la primera envuelta de injerto (C2) o la segunda envuelta de injerto (C3) que constituyen la envuelta de injerto total y los índices de refracción ( $n_D-C_2$ ) y ( $n_D-C_3$ ) se determinaron tal como se ha descrito anteriormente.

Índice de hinchamiento QI [sin dimensión]:

El índice de hinchamiento QI del polímero de núcleo de injerto (C1) y del copolímero de injerto (C) se midió en láminas que se obtuvieron mediante secado de las dispersiones producidas en la preparación aún descrita a continuación de los núcleos de caucho (C1) o de los copolímeros de injerto (C) a 50 °C y 700-800 mbar durante la noche.

Un trozo de las respectivas láminas se mezcló con tolueno. Tras 24 horas se decantó y se pesó la lámina hinchada. La lámina hinchada se secó a vacío a hasta 120 °C hasta obtener un peso constante y se pesó de nuevo. El índice de hinchamiento resulta como cociente del peso de la lámina hinchada y el peso de la lámina secada.

5 Resistencia al choque en la probeta entallada  $a_k$  [kJ/m<sup>2</sup>]:

La resistencia al choque en la probeta entallada  $a_k$  se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-2/1 eA(F) a 23 °C.

10 Transmisión [%]:

La transmisión se determinó de acuerdo con la norma DIN 53236 en placas con un espesor de 2 mm.

Haze [%]:

15 Como medida para la dispersión de luz se determinó el valor Haze de acuerdo con la norma ASTM D 1003 en probetas con un espesor de 2 mm.

20 Distribución del tamaño de partícula y tamaño de partícula promedio  $D_{50}$ , [nm]:

El tamaño de partícula promedio  $D_{50}$  (promedio en peso), los máximos de tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los núcleos (C1) y del copolímero de injerto (C) se determinaron por medio de cromatografía hidrodinámica ("HdC"). Para ello se usó un aparato "Particle Size Distribution Analyzer (PSDA)" de la empresa Polymer Labs. Los respectivos látex se condujeron a este respecto conjuntamente con un eluyente por una columna empaquetada con un material no poroso. El eluyente contenía sal y tensioactivos no iónicos y aniónicos. El tiempo de elución se calibró con látex de contraste PS. Se midió en el intervalo de 15 nm a 1200 nm (las partículas más grandes se separaron por filtración y no se detectaron), ponderándose con la absorción UV a 254 nm.

30 Defectos visualmente distinguibles:

A partir de las materias moldeables se prepararon probetas y se almacenaron durante 16 h a 20 °C, o durante 6 h a 70 °C en agua. El número de defectos por cm<sup>2</sup> de las probetas se evaluó a continuación visualmente y se asignó una de las categorías "muy buena" (++), "buena" (+), "suficiente" (o), "mala" (-) o "muy mala" (-).

35 Fabricación de las materias moldeables:

Como componente A se usó un copolímero del 95,5 % en peso de metacrilato de metilo y el 4,5 % en peso de acrilato de metilo con un índice de viscosidad VZ de 66 ml/g (determinado como disolución al 0,5 % en peso en dimetilformamida a 23 °C según la norma DIN 53727).

40 Como componente B se usó un copolímero del 81 % en peso de estireno y el 19 % en peso de acrilonitrilo con un índice de viscosidad VZ de 62 ml/g (determinado como disolución al 0,5 % en peso en dimetilformamida a 23 °C según la norma DIN 53727).

45 Los componentes C se prepararon tal como sigue:

50 En una primera etapa se prepararon las etapas base para los núcleos de injerto C1, inertizándose respectivamente una disolución de 188 partes en peso de agua, 0,36 partes en peso de bicarbonato de sodio, 0,30 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,55 partes en peso de estearato de potasio en primer lugar con nitrógeno y se calentó hasta 75 °C. A continuación se añadió con agitación en el intervalo de 5 h una mezcla de 1 parte en peso de terdecilmercaptano, 73 partes en peso de butadieno y 27 partes en peso de estireno. Se polimerizó hasta obtener una conversión de al menos el 95 %.

55 Las etapas base así obtenidas para los núcleos de injerto C1 presentaban un diámetro de partícula promedio  $D_{50}$  de 127 nm, un diámetro de partícula promedio  $D_{90}$  de 148 nm y un índice de hinchamiento QI de 47.

Bu	butadieno	AMA	metacrilato de alilo
S	estireno	DCPA	acrilato de dihidrociclopentadienilo
MMA	metacrilato de metilo	BA	acrilato de butilo

Aggl polímero de aglomeración (véase el documento WO 2008 020012 ejemplo 3.1a)

60 Se dispuso la mezcla de reacción que contenía respectivamente las partes en peso indicadas en la tabla 1 de núcleos de injerto C1 y se inertizó con nitrógeno. A continuación se añadieron respectivamente las partes en peso indicadas en la tabla 1 del polímero de aglomeración (calculado como sólido) en forma de una dispersión al 10 % en peso en agua en el intervalo de 15 min. Tras otros 15 minutos se añadieron respectivamente 0,95 partes en peso de

5 estearato de potasio y 0,05 partes en peso de peroxodisulfato de potasio en 10 partes en peso de agua. Esta mezcla se mezcló respectivamente a 75 °C en el intervalo de 1,5 h con las partes en peso reproducidas en la tabla 1 de una mezcla de los monómeros que constituyen la primera envuelta de injerto C2, estando constituida la mezcla mencionada en último lugar respectivamente por las partes en peso mencionadas en la tabla 1 de S, MMA, BA y AMA o DCPA. Tras terminar la afluencia se continuó la polimerización para construir la primera envuelta de injerto C2 durante 15 min.

10 A las mezclas de reacción así obtenidas se añadieron respectivamente en el intervalo de 1,5 h las partes en peso reproducidas en la tabla 1 de una mezcla de los monómeros que constituyen la segunda envuelta de injerto C3, estando constituida la mezcla mencionada en último lugar respectivamente por las partes en peso mencionadas en la tabla 1 de MMA y S o (para comparación) de MMA y BA. A continuación se añadieron respectivamente otras 0,2 partes en peso de peroxodisulfato de potasio en 10 partes en peso de agua y se polimerizó durante 1,5 h.

15 Los copolímeros de injerto así obtenidos se aislaron después o bien mediante precipitación por cizallamiento o precipitación con sal (para la comparación) y tras el lavado con agua se secó a 60 °C a vacío hasta obtener un peso constante.

20 Para la precipitación por cizallamiento se usa un aparato de un accionamiento Ultra-Turrax T50 con cámara de paso continuo abridada DK 50 de la empresa Ika. Éste se acciona a 10 000 r/min. La mezcla de reacción C se conduce a este respecto desde abajo hacia la cámara de paso continuo. La masa pastosa se recoge por la abertura lateral de la cámara de paso continuo, se suspende con 50 partes de agua por 50 partes de masa y se calienta durante 5 min a 100 °C. Tras enfriar a 60 °C se filtra la disolución y se lava con 50 partes de agua. A continuación se seca el componente C así obtenido a 60 °C a vacío hasta obtener una masa constante.

25 Para la precipitación con sal se añaden 50 partes de la mezcla de reacción C a 80 partes de una disolución acuosa de sulfato de magnesio (1 parte de sulfato de magnesio en 100 partes de agua) a 60 °C. A continuación se calienta la mezcla hasta 100 °C y se mantiene durante 5 minutos a esta temperatura. Tras enfriar hasta 60 °C se filtra la disolución y se lava con 50 partes de agua. A continuación se seca el componente C así obtenido a 60 °C a vacío hasta obtener una masa constante.

30 A partir de las partes en peso indicadas en la tabla 1 de los componentes A, B, C, y se fabricaron en una masa fundida a temperaturas de 250 °C las materias moldeables 1 de acuerdo con la invención reproducidas en la tabla 1 y las materias moldeables V1-V3 que sirven para la comparación. Según esto se seleccionó la proporción de mezcla de modo que el índice de refracción promediado en peso de los componentes A y B corresponde al del componente C. A partir de las materias moldeables se prepararon probetas en el moldeo por inyección, siempre que no se indique lo contrario, ascendiendo la temperatura de inyección a 250 °C.

35 Para una evaluación del efecto de la temperatura de procesamiento se prepararon adicionalmente probetas a una temperatura de fusión de 230 °C y 270 °C.

Tabla 1

Materia moldeable	A	B	C	C1	Composición	C2	Composición C2	C3	Composición C3	Tipo de precipitación
1	25,6	34,4	40	60	71,5 B - 25,6 S - 0,9 TD MK - 2,0 Aggl	20	42,8 S - 48,2 MMA - 8,0 BA - 1,0 AMA	20	50,0 S - 50,0 MMA	Precipitación por cizallamiento
V-1	32,7	28,3	40	60	71,5 B - 25,6 S - 0,9 TD MK - 2,0 Aggl	20	42,8 S - 48,2 MMA - 8,0 BA - 1,0 AMA	20	85,0 MMA - 15,0 BA	Precipitación por cizallamiento
V-2	26,0	34,0	40	60	71,5 B - 25,6 S - 0,9 TD MK - 2,0 Aggl	20	42,8 S - 48,2 MMA - 8,0 BA - 1,0 AMA	20	50,0 S - 50,0 MMA	Precipitación con sal
V-3	33,5	26,5	40	60	71,5 B - 25,6 S - 0,9 TD MK - 2,0 Aggl	20	42,8 S - 48,2 MMA - 8,0 BA - 1,0 AMA	20	85,0 MMA - 15,0 BA	Precipitación con sal
V-4	27,0	33,0	40	60	71,1 B - 25,5 S - 0,9 TD MK - 2,5 Aggl	20	36,8 S - 54,2 MMA - 8,0 BA - 1,0 AMA	20	50,0 S - 50,0 MMA	Precipitación con sal

## ES 2 444 632 T3

Las propiedades mecánicas y ópticas de las muestras así preparadas están resumidas en la tabla 2.

Tabla 2

Materia moldeable	( $n_D-C$ )	ak (230 °C)	ak (250 °C)	ak (270 °C)	Haze	Defectos visuales
1	1,5395		18,6		7,5	++
V-1	1,5335		18,9		17,9	+
V-2	1,5405	13,3	13,5	13,3	7,7	-
V-3	1,5310	10,1	11,2	13,6	24,8	-
V-4	1,5400	15,4	15,4	14,9	3,9	-

## REIVINDICACIONES

## 1. Materias moldeables termoplásticas, que contienen una mezcla de

- 5 (a) del 10 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo como componente (A), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- 10 (a1) del 90 al 100 % en peso, con respecto a (A), de metacrilato de metilo como componente (A1) y  
(a2) del 0 al 10 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (A2) y
- 15 (b) del 20 al 60 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero como componente (B), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
- (b1) del 70 al 90 % en peso, con respecto a (B), de un monómero vinilaromático como componente (B1) y  
(b2) del 10 al 30 % en peso, con respecto a (B), de un cianuro de vinilo como componente (B2) y
- 20 (c) del 20 al 70 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto como componente (C), que puede obtenerse a partir de
- (c1) del 50 al 70 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 25 (c11) del 65 al 89,9 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y  
(c12) del 10 al 34,9 % en peso, con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y  
(c13) del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y
- 30 (c2) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 35 (c21) del 30 al 49,9 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y  
(c22) del 50 al 69,9 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22), y  
(c23) del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y
- 40 (c3) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 45 (c31) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y  
(c32) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de otro monómero como componente (C32), y
- (d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C),  
**caracterizadas por que**
- 50 - el componente (C32) es un monómero vinilaromático y  
- el copolímero de injerto (C) se prepara mediante polimerización en emulsión y se aísla de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento.
- 55 2. Materias moldeables termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** la distribución del tamaño de partícula del copolímero de injerto (C) es bimodal, y el primer máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 80 a 200 nm y el segundo máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 250 a 500 nm (determinada según el procedimiento mencionado en la descripción).
- 60 3. Materias moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas por que** como componente (C22) se usa una mezcla del 2 al 20 % en peso de acrilato de n-butilo y del 80 al 98 % en peso de metacrilato de metilo, respectivamente con respecto al peso total del componente (C22).
- 65 4. Materias moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** como componente (C23) se usa metacrilato de alilo.



5. Materias moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde como componentes (B1), (C12), (C21) y/o (C32) se usa estireno,  $\alpha$ -metilestireno o una mezcla de estos monómeros.
6. Materias moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** como polímero de aglomeración (C13) se usan copolímeros del 80 al 99,9 % en peso de acrilato de etilo y del 0,1 al 20 % en peso de metacrilamida, respectivamente con respecto al peso total del componente (C13).
7. Materias moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** la mezcla de los componentes (A) y (B) se usa en forma de un copolímero (AB) y las materias moldeables termoplásticas comprenden
- (ab) del 30 al 80 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), de un copolímero como componente (AB), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
    - (ab1) del 30 al 50 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A1), y
    - (ab2) del 0 al 10 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A2), y
    - (ab3) del 40 al 65 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B1) y
    - (ab4) del 5 al 20 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B2), y
  - (c) del 20 al 70 % en peso del componente (C), con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), y
  - (d) eventualmente componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C).
8. Procedimiento para la fabricación de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que o bien
- (a) del 10 al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo como componente (A), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
    - (a1) del 90 al 100 % en peso, con respecto a (A), de metacrilato de metilo como componente (A1) y
    - (a2) del 0 al 10 % en peso, con respecto a (A), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (A2) y
  - (b) del 20 al 60 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero como componente (B), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
    - (b1) del 70 al 90 % en peso, con respecto a (B), de un monómero vinilaromático como componente (B1) y
    - (b2) del 10 al 30 % en peso, con respecto a (B), de un cianuro de vinilo como componente (B2),
- o
- (ab) del 30 al 80 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (AB) y (C), de un copolímero como componente (AB), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla que está compuesta de
    - (ab1) del 30 al 50 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A1), y
    - (ab2) del 0 al 10 % en peso, con respecto a (AB), del componente (A2), y
    - (ab3) del 40 al 65 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B1) y
    - (ab4) del 5 al 20 % en peso, con respecto a (AB), del componente (B2),
- se mezclan en fundido con
- (c) del 20 al 70 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C) o (AB) y (C), de un copolímero de injerto como componente (C), que puede obtenerse a partir de
    - (c1) del 50 al 70 % en peso, con respecto a (C), de un núcleo como componente (C1), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
      - (c11) del 65 al 89,9 % en peso, con respecto a (C1), de un 1,3-dieno como componente (C11), y
      - (c12) del 10 al 34,9 % en peso, con respecto a (C1), de un monómero vinilaromático como componente (C12), y
      - (c13) del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a (C1), de un polímero de aglomeración como componente (C13), y
    - (c2) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una primera envuelta de injerto como componente (C2), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de

- (c21) del 30 al 49,9 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero vinilaromático como componente (C21), y  
(c22) del 50 al 69,9 % en peso, con respecto a (C2), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico y/o de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico como componente (C22) y  
5 (c23) del 0,1 al 3 % en peso, con respecto a (C2), de un monómero reticulante como componente (C23), y
- (c3) del 15 al 25 % en peso, con respecto a (C), de una segunda envuelta de injerto como componente (C3), que puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de monómeros que está compuesta de
- 10 (c31) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido metacrílico como componente (C31) y  
(c32) del 20 al 80 % en peso, con respecto a (C3), de otro monómero como componente (C32), y
- 15 (d) eventualmente aditivos habituales como componente (D) en cantidades de hasta el 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (A), (B) y (C) o (AB) y (C),  
**caracterizado por que**
- 20 - como componente (C32) se usa un monómero vinilaromático y  
- el copolímero de injerto (C) se prepara mediante polimerización en emulsión y se aísla de la mezcla de reacción mediante precipitación por cizallamiento.
9. Uso de las materias moldeables termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de cuerpos moldeados.
- 25 10. Cuerpos moldeados que contienen una materia moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.