

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 909**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/06** (2006.01)

**C08L 51/06** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

**C08L 33/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011 E 13153683 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2594605**

54 Título: **Una composición termoplástica, un método para producir la misma y artículos preparados a partir de ella**

30 Prioridad:

**29.10.2010 US 408203 P**  
**10.10.2011 US 201113270040**

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

**15.12.2014**

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)**  
**100 Independence Mall West**  
**Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es:

**VAN RHEENEN, PAUL RALPH;**  
**NELLIAPPAN, VEERA D. y**  
**STEWART, SETH S.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 524 909 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

Una composición termoplástica, un método para producir la misma y artículos preparados a partir de ella

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición termoplástica, a un método para conformar artículos a partir de ella y a artículos fabricados a partir de ella.

### Antecedentes de la invención

10 Muchas aplicaciones de materiales termoplásticos requieren una superficie de poco brillo, que incluye por ejemplo paneles termoplásticos con apariencia de madera. Las estrategias actuales utilizadas para disminuir el brillo superficial del plástico incluyen el uso de entre un 5 y un 15 % p/p de aditivos de plástico con un tamaño de 1 a 10 micras ( $\mu\text{m}$ ) constituidos por rellenos inorgánicos y/o partículas poliméricas reticuladas en base al peso total de la formulación de plástico (es decir, el plástico o polímero de base más todos los aditivos). Dichas partículas inorgánicas y poliméricas generalmente reducen el brillo superficial extendiéndose desde la superficie del plástico proporcionando una superficie rugosa que dispersa la luz de forma destructiva, reduciendo de este modo el brillo. Sin embargo, dichos aditivos tienden a reducir significativamente la resistencia a impactos del plástico al que son añadidos. Adicionalmente, dichos aditivos generalmente hacen que la formulación del plástico final sea opaca.

15 Otro problema de dichos aditivos conocidos es la incapacidad para mantener un brillo reducido. Específicamente, dichos aditivos particulados tienden a ser cubiertos por el material plástico tras exposición a calor, ya que el polímero de matriz tiende a fluir alrededor y sobre los aditivos particulados cuando es calentado tras el procesamiento inicial. Por ejemplo, durante el conformado térmico (o termoconformado), el brillo aumenta significativamente en plásticos que aditivos particulados. La estrategia de aditivos particulados para disminuir el brillo de superficies plásticas es objeto de mejora. La resistencia al pulido es el término usado para describir la resistencia al aumento del brillo por rozamiento. Es decir, la porción de las partículas que sobresalen de la superficie del plástico puede ser extraída o separada por rotura mediante frotamiento de la superficie plástica, lo que conduce a una superficie más lisa y a un aumento del brillo. Una formulación plástica con bajo brillo superficial, buena resistencia al impacto, buena resistencia al pulido y que pueda ser tratada térmicamente tras el procesamiento inicial sin un aumento sustancial del brillo sería muy deseable. Además, sería deseable disponer de una formulación plástica en la que el aditivo de reducción del brillo sea compatible con la matriz de polímero termoplástico de tal modo que proporcione una lámina uniforme en el procesado en fundido, y que específicamente sea compatible con polimetil metacrilato ("PMMA"), polímero de acrilonitrilo butadieno estireno ("ABS"), poli(estireno-co-acrilonitrilo) ("SAN"), policloruro de vinilo ("PVC"), acrilato de acrilonitrilo/estireno ("ASA"), polivinilcloruro clorado ("CPVC"), ácido poliláctico ("PLA"), policarbonato ("PC"), poliésteres, tal como poli(etilen tereftalato) ("PET"), poli(butilen tereftalato) ("PBT") y polietilen tereftalato glicol ("PETG").

20 El documento EP0621291 es reconocido como el antecedente más próximo de la presente invención y describe procesos de preparación de modificadores de brillo poliméricos capaces de reducir el brillo superficial de una resina termoplástica tal como policloruro de vinilo, estando basados dichos modificadores de brillo en copolímeros de núcleo-envoltura (met)acrílicos reticulados con un 0,5 % p/p de monómero reticulante.

25 El documento EP1061100 describe composiciones de PVC que incorporan una composición reductora de brillo basada en la combinación de copolímeros acrílicos de núcleo-envoltura que tienen un núcleo reticulado que comprende monómeros de acrilato de alquilo C1-C8 y entre 0,1 y 5 partes en peso de reticulante o agente de unión de injerto.

### Sumario de la invención

30 La invención es una composición termoplástica, un método para conformar artículos a partir de ella, artículos fabricados a partir de ella, y métodos para fabricar dichos artículos.

35 En un aspecto, la invención se refiere a una composición termoplástica que comprende el producto de mezclado fundido de un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y un segundo componente que comprende uno o más polímeros de núcleo/envoltura, donde dichos uno o más polímeros núcleo/envoltura comprenden un núcleo reticulado que comprende un copolímero de (met)acrilato que presenta una temperatura de transición vítrea igual o superior a  $10^{\circ}\text{C}$  y entre 0,001 y 0,04 partes en peso por cada cien partes en peso del peso total del uno o más monómeros de (met)acrilato derivados de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injertos, y una o más envolturas termoplásticas, opcionalmente reticuladas, que presentan una  $T_g$  igual o superior a  $60^{\circ}\text{C}$ , donde la cantidad total de la una o más envolturas comprende entre 5 y 50 % p/p del peso total del uno omás polímeros de núcleo/envoltura, y donde la temperatura de transición vítrea se mide usando calorimetría de barrido diferencial con una rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $180^{\circ}\text{C}$ .

40 En una realización de la invención, la composición termoplástica comprende el producto de mezclado en fundido de: un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y un segundo componente que comprende uno o más copolímeros de núcleo/envoltura donde dichos uno o más polímeros de núcleo/envoltura

comprenden un núcleo reticulado que comprende entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, y uno o más monómeros de (met)acrilato polimerizados para proporcionar un copolímero que presenta una temperatura de transición vítrea igual o superior a 10°C, y una o más envolturas termoplásticas con una Tg igual o superior a 60°C, donde la envoltura contiene opcionalmente entre 0,001 y 0,04 PHM de unidades derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, donde la cantidad total de la una o más envolturas comprende entre 5 y 50 % p/p del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura.

En otra realización, el uno o más copolímeros de (met)acrilato comprenden uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en unidades de monómero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y combinaciones de los mismos, donde el uno o más copolímeros estirénicos comprenden uno o más monómeros seleccionados entre monómeros de estireno, monómeros de acrilonitrilo y combinaciones de los mismos, y donde el uno o más copolímeros de (met)acrilato/estirénicos comprenden unidades derivadas de uno o más monómeros seleccionados del grupo de unidades de monómero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y combinaciones de los mismos, y uno o más monómeros seleccionados entre monómeros de estireno, monómeros de acrilonitrilo y combinaciones de los mismos, y opcionalmente comprenden entre 0,001 y 0,04 PHM de unidades derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto y combinaciones de los mismos.

En una realización alternativa de la invención, el segundo componente tiene un tamaño promedio de volumen de partícula de polímero entre 70 y 250 nm.

En una realización alternativa, el uno o más copolímeros de (met)acrilato del uno o más aditivos reductores de brillo comprende entre un 50 y un 95 por ciento en peso de unidades derivadas de unidades de metilmetacrilato y entre un 5 y un 50 por ciento en peso de unidades derivadas de unidades de etilacrilato y/o butilacrilato. En una realización alternativa de la invención, el uno o más copolímeros de (met)acrilato del segundo componente comprenden entre un 65 y un 85% en peso de unidades derivadas de metilmetacrilato y entre un 35 y un 15 % p/p de unidades derivadas de unidades de etilacrilato y donde adicionalmente el aditivo reductor de brillo comprende entre 0,002 y 0,015 PHM de unidades derivadas de EDGMA.

En una realización alternativa de la invención, la composición termoplástica de la invención tiene un valor de impacto que es al menos el 90% del valor de impacto del primer componente.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para conformar un artículo que comprende las etapas de seleccionar una composición termoplástica según la Reivindicación 1; y conformar la composición termoplástica en un artículo.

En una realización de la invención, el método para conformar un artículo comprende:

seleccionar una composición termoplástica de la invención; y conformar la composición termoplástica en un artículo. En una realización alternativa de la invención, la conformación de la composición termoplástica en el artículo se selecciona entre moldeo por inyección, moldeo rotacional, termomoldeo, satinado, extrusión, moldeo por compresión y moldeo por soplado.

Otra realización alternativa de la invención proporciona un artículo conformado a partir de un método de la invención. En una realización alternativa de la invención, el artículo fabricado a partir de una composición termoplástica de la invención y/o según un método de la invención presenta un brillo que es sustancialmente independiente de la velocidad de cizalla durante la etapa de conformación de la composición termoplástica en el artículo.

En una realización alternativa, el uno o más polímeros termoplásticos del primer componente se seleccionan del grupo que consiste en PMMA, poli(estireno-co-acrilonitrilo), polímero de acrilonitrilo butadieno estireno, poliamidas, poliacrilatos, poliésteres termoplásticos, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilo clorado, policarbonato, ácido poliláctico, polimetilmetacrilato, acrilonitrilo/acrilato de estireno (ASA), poliestireno, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos.

La solicitud además describe un espécimen de ensayo producido a partir de la composición termoplástica que presenta un brillo inferior o igual a 65 a un ángulo de 75 grados.

La solicitud además describe un brillo de un espécimen de ensayo producido a partir de la composición termoplástica que no se ve aumentado en más de un 10% tras el termoconformado del espécimen de ensayo.

En una realización alternativa, los monómeros reticulantes y/o de unión de injerto se seleccionan del grupo que consiste en divinilbenceno, triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilen glicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, dialilacrilamida, (iso)cianurato de trialilo, trimetilato de trialilo, (poli)alquilen glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de (poli)etilen glicol, di(met)acrilato de (poli)propilen glicol, di(met)acrilato de (poli)tetrametilen glicol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, monómeros de unión de injerto que tienen uno o más dobles enlaces conjugados de diferente

reactividad, tal como metacrilato de alilo, maleato de dialilo y acriloxipropionato de alilo, y combinaciones de los mismos.

5 Una realización alternativa proporciona una composición termoplástica que consiste esencialmente en el producto de mezclado en fundido de: un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y un  
segundo componente que comprende uno o más polímeros de núcleo/envoltura donde dichos uno o más polímeros  
de núcleo/envoltura comprenden un núcleo reticulado que comprende entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o  
10 más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, y uno o más monómeros de (met)acrilato,  
polimerizados para proporcionar un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a  
10°C, y una o más envolturas termoplásticas que tienen una Tg igual o superior a 60°C, donde la envoltura contiene  
opcionalmente entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de entre uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión  
de injerto, donde la cantidad total de la una o más envolturas comprende entre un 5 y un 50 % p/p del peso total del  
uno o más polímeros de núcleo/envoltura.

15 Una realización alternativa proporciona una composición termoplástica que comprende el producto de mezclado en fundido de: un primer componente que consiste esencialmente en uno o más polímeros termoplásticos; y un  
segundo componente que consiste en uno o más polímeros de núcleo/envoltura donde dichos uno o más polímeros  
de núcleo/envoltura comprenden un núcleo reticulado que comprende entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o  
más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, y uno o más monómeros de (met)acrilato,  
polimerizados para proporcionar un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a  
20 10°C, y una o más envolturas termoplásticas que tienen una Tg igual o superior a 60°C, donde la envoltura contiene  
opcionalmente entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de entre uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión  
de injerto, donde la cantidad total de la una o más envolturas comprende entre un 5 y un 50 % p/p del peso total del  
uno o más polímeros de núcleo/envoltura.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

25 La presente invención proporciona una composición termoplástica, un método para conformar artículos a partir de la  
misma, artículos fabricados a partir de la misma y métodos para fabricar dichos artículos.

La solicitud describe una composición termoplástica que comprende el producto de mezclado en fundido de: un  
primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y entre 2 y 20 partes en peso por cada 100  
partes en peso del primer componente (PHR), de un segundo componente que comprende uno o más copolímeros  
aditivos reductores de brillo, donde cada copolímero aditivo reductor de brillo comprende un copolímero de  
30 (met)acrilato derivado de entre uno o más monómeros de (met)acrilato y entre 0,001 y 0,04 PHM (partes por cada  
cien monómeros en base al peso total del uno o más monómeros de (met)acrilato) derivadas de uno o más  
monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto; donde cada copolímero aditivo reductor de brillo presenta  
una temperatura de transición vítrea igual o superior a 40 °C y donde un espécimen de ensayo producido a partir de  
la composición termoplástica (que tiene 2 pulgadas (5,08 cm) de ancho y 40 mils de espesor (0,1016 cm) producido  
35 por extrusión a través de un troquel de película) tiene una rugosidad según la norma DIN 4768 de Ra igual o  
superior a 0,6 micras ( $\mu\text{m}$ ), Rz igual o superior a 6 micras ( $\mu\text{m}$ ) y Rmax igual o superior a 7 micras ( $\mu\text{m}$ ), y un brillo  
inferior a 65 a un ángulo de 75 grados.

40 La composición termoplástica según la presente invención comprende un primer componente de uno o más  
polímeros termoplásticos. Los ejemplos de polímeros termoplásticos útiles en el primer componente incluyen,  
aunque sin limitación, PMMA, SAN, ASA, ABS, poliamidas, poliarilatos, poliésteres termoplásticos (tal como, PET,  
PETG y PBT), poliamidas, poliácridatos, policloruro de vinilo, policloruro de vinilo clorado, policarbonato, ácido  
poliláctico, poliestireno, polimetacrilato, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos.

45 La composición termoplástica comprende entre 2 y 20 PHR del segundo componente, en base a 100 partes del  
primer componente. Todos los valores individuales y los subintervalos incluidos entre 2 y 20 PHR están incluidos en  
la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, las PHR del segundo componente pueden  
ir desde un límite inferior de 2, 3, 7, 9, 11, 13, 15, 17 ó 19 PHR hasta un límite superior de 5, 7, 10, 12, 14, 17 ó 20  
PHR. Por ejemplo, las PHR del segundo componente pueden estar en el intervalo entre 2 y 20 PHR, o entre 3 y 9  
PHR, o entre 7 y 19 PHR.

50 El uno o más aditivos reductores de brillo comprenden entre 0,001 y 0,04 unidades de PHM derivadas de uno o más  
monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “uno  
o más monómeros reticulantes multifuncionales y/o agentes de unión de injerto” significa que puede haber presente  
uno o más monómeros reticulantes, que puede haber presente uno o más agentes de unión de injerto o que puede  
haber presente uno o más monómeros reticulantes en combinación con uno o más agentes de unión de injerto. Tal  
55 como se usan en la presente memoria, los términos “monómero reticulante” y “agente de unión de injerto” significan  
unidades monoméricas que tienen uno o más radicales etilénicamente insaturados capaces de dar lugar a  
polimerización de radicales libres. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 0,001 y 0,04 PHM están  
incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo una cantidad derivada del uno  
o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto puede estar presente desde un límite inferior de  
0,001, 0,003, 0,005, 0,006 ó 0,009 PHM hasta un límite superior de 0,04, 0,03, 0,02, 0,01 ó 0,008 PHM. Por ejemplo,

las PHM de unidades derivadas del uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto pueden estar en el intervalo entre 0,001 y 0,04 PHM, o entre 0,003 y 0,03 PHM, o entre 0,005 y 0,02 PHM.

Un monómero reticulante útil en los aditivos reductores de brillo es un monómero que tiene dos o más grupos reactivos que son capaces de participar en una reacción de polimerización. Los ejemplos de monómeros reticulantes incluyen, aunque sin limitación, divinilbenceno, triacrilato de trimetilpropano, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de butilenglicol (BGDMA), trimetacrilato de trimetilpropano, metacrilato de alilo, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el segundo componente puede contener entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de un monómero reticulante seleccionado del grupo que consiste en divinilbenceno; compuestos de alilo que incluyen ftalato de dialilo, dialilacrilamida, (iso)cianurato de trialilo y trimetilato de trialilo; compuestos de di(met)acrilato de (poli)alquilen glicol que incluyen di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de (poli)etilen glicol, di(met)acrilato de (poli)propilen glicol, di(met)acrilato de (poli)tetrametilen glicol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilpropano, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

Los agentes de unión de injerto útiles en los aditivos reductores de brillo son monómeros polietilénicamente insaturados copolimerizables con los monómeros monoinsaturados presentes en el segundo componente, y que tienen dos o más enlaces dobles no conjugados de reactividad diferente, como por ejemplo metacrilato de alilo, maleato de dialilo y acriloxipropionato de alilo. El agente de unión de injerto preferido es metacrilato de alilo.

La solicitud describe además que los aditivos reductores de brillo del segundo componente comprenden un copolímero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a 40 °C, medida con DSC, segundo calor. Todos los valores individuales y los subintervalos a partir de más de 40 °C están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la temperatura de transición vítrea del copolímero de (met)acrilato del segundo componente puede ir desde un límite inferior de 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90 ó 100 °C. Por ejemplo, la temperatura de transición vítrea puede estar en el intervalo que parte de más de 40 °C, o de más de 55 °C. Tal como se usa a lo largo de toda la memoria, "(met)acrilato" significa acrilato y/o metacrilato.

En algunas realizaciones, los aditivos reductores de brillo del segundo componente pueden comprender además uno o más copolímeros seleccionados entre polímeros estirénicos que comprenden una o más unidades de monómero estirénico.

En algunas realizaciones, los aditivos reductores de brillo del segundo componente pueden comprender además uno o más copolímeros de (met)acrilato/estirénicos que comprenden una cantidad derivada de una o más unidades de monómero de (met)acrilato seleccionadas del grupo de (met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y una o más unidades de monómero estirénico.

Los ejemplos de unidades de monómero adicionales para los aditivos reductores de brillo del segundo componente incluyen estireno, acrilonitrilo, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos.

Los copolímeros de (met)acrilato útiles en los aditivos reductores de brillo del segundo componente incluyen una o más unidades de monómero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, que incluyen, a modo de ejemplo y no de limitación, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de propilo, acrilato de metilo, acrilato de hexilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo, acrilato de bencilo, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos.

Otra realización de la invención proporciona una composición termoplástica que comprende el producto de mezclado en fundido de un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y un segundo componente que comprende uno o más polímeros de núcleo/envoltura donde dichos uno o más polímeros de núcleo/envoltura comprenden un núcleo reticulado que comprende unidades derivadas de uno o más monómeros de (met)acrilato y entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, polimerizados para proporcionar un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a 10°C, y una o más envolturas termoplásticas que tienen una T<sub>g</sub> igual o superior a 60°C, donde la envoltura contiene opcionalmente entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de entre uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto. El porcentaje en peso del núcleo puede oscilar entre 50 y 95 % p/p, y el de la una o más envolturas puede variar entre 5 y 50 % p/p, en base al peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura. En la presente memoria se incluyen y se describen todos los valores individuales y los subintervalos de cantidad del núcleo en el uno o más polímeros de núcleo/envoltura; por ejemplo, el núcleo puede ir desde un límite inferior de 50, 60, 70, 80 ó 90 % p/p del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura; y hasta un límite superior de 55, 65, 75, 85 ó 95 % p/p del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura. La cantidad de núcleo en el uno o más polímeros de núcleo/envoltura puede oscilar entre 50 y 95 % p/p; o entre 55 y 75 % p/p; o entre 65 y 35 % p/p; o entre 50 y 65 % p/p, en base al peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura. Todos los valores individuales y los subintervalos de la cantidad de la una o más envolturas del uno o más polímeros de núcleo/envoltura se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la una o más envolturas pueden partir de un límite inferior de 5, 15, 25, 35 ó 45 % p/p del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura; y hasta un límite superior de 15, 25, 35, 45 ó 50 % p/p del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura. La cantidad de la una o más envolturas en los polímeros de núcleo/envoltura puede oscilar

entre 5 y 50 % p/p; o entre 25 y 45 % p/p; o entre 15 y 35 % p/p; o entre 35 y 50 % p/p, en base al peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura.

5 La composición termoplástica comprende un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos, tal como se ha descrito aquí anteriormente. La composición termoplástica comprende entre 2 y 20 PHR de un segundo componente que comprende uno o más polímeros de núcleo/envoltura. Todos los valores individuales entre 2 y 20 PHR están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el segundo componente puede estar presente en una cantidad entre un límite inferior de 2, 8, 12, 15 ó 17 PHR y un límite superior de 3, 8, 13, 17 ó 20 PHR.

10 En algunas realizaciones, los polímeros de núcleo/envoltura tienen un tamaño de partícula medio en volumen en el rango de 70 a 250 nm. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 70 y 250 nm están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el tamaño de partícula de polímero medio puede ir desde un límite inferior de 70, 100, 150 ó 200 nm hasta un límite superior de 100, 200 ó 250 nm. Por ejemplo, el tamaño de partícula de polímero medio puede estar en el intervalo entre 70 y 250 nm, o entre 70 y 150 nm, o entre 70 y 100 nm, o entre 100 y 250 nm, o entre 150 y 250 nm, o entre 200 y 250 nm.

15 El uno o más polímeros de núcleo/envoltura comprenden un núcleo reticulado y una envoltura termoplástica opcionalmente reticulada. Los polímeros de núcleo/envoltura pueden ser producidos mediante un proceso de polimerización en emulsión, que produce un núcleo reticulado y una envoltura termoplástica opcionalmente reticulada. El núcleo comprende un núcleo reticulado que comprende unidades derivadas de uno o más monómeros de (met)acrilato y entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, polimerizados para producir un copolímero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a 10 °C. El copolímero de (met)acrilato útil en el núcleo es tal como se ha descrito aquí anteriormente en relación al aditivo reductor de brillo.

20 Las partículas de núcleo/envoltura comprenden una o más envolturas termoplásticas que tienen una temperatura de transición vítrea igual o superior a 60 °C. Todos los intervalos y subintervalos iguales o superiores a 60 °C están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la Tg de las envolturas termoplásticas puede ser igual o superior a 65 °C; o igual o superior a 70 °C; o igual o superior a 75 °C; o igual o superior a 80 °C; o igual o superior a 85 °C.

25 En algunas realizaciones, la una o más envolturas termoplásticas están constituidas predominantemente por unidades de monómero de MMA. Tal como se usa en la presente memoria, el término "predominantemente" significa superior a 55 e inferior a 100 por cien en peso, en base al peso total de la envoltura termoplástica. Todos los intervalos y subintervalos individuales entre más de 55 y menos de 100 por cien en peso están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la una o más envolturas termoplásticas pueden tener un contenido de MMA opcionalmente reticulado en peso superior a un límite inferior de 55, 70, 80 ó 90 por ciento y un límite superior de 99, 90, 85 ó 75 por ciento. Por ejemplo, las envolturas termoplásticas pueden comprender unidades derivadas de MMA en el intervalo de 55 a 99; o de 70 a 85; o de 80 a menos de 100 por cien en peso, en base al peso total de la envoltura termoplástica.

30 La una o más envolturas termoplásticas pueden comprender además uno o más copolímeros de (met)acrilato, uno o más copolímeros de (met)acrilato/estirénicos, uno o más copolímeros estirénicos, o combinaciones de los mismos, todos los cuales pueden incluir las opciones descritas en relación a los aditivos reductores de brillo.

40 En determinadas realizaciones de la composición de envoltura termoplástica, el copolímero de (met)acrilato de la una o más envolturas termoplásticas comprende entre 50 y 95 por ciento en peso de unidades de metilmetacrilato y entre 5 y 50 por ciento en peso de unidades de etilacrilato y/o butilacrilato. Tal como se usa en la presente memoria, el término "etilacrilato y/o butilacrilato" significa la presencia de únicamente etilacrilato, únicamente butilacrilato o una combinación de etilacrilato y butilacrilato presentes.

45 En otras realizaciones adicionales de la composición termoplástica de la invención, el copolímero de (met)acrilato de la una o más envolturas termoplásticas comprende entre 68 y 72 % p/p derivado de unidades de metilacrilato y entre 28 y 32 % p/p derivado de unidades de etilacrilato.

50 En algunas realizaciones, la una o más envolturas pueden comprender además entre 0,001 y 0,014 PHM derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto. Todos los intervalos y subintervalos entre 0,001 y 0,04 PHM están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, las unidades derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto pueden estar presentes desde un límite superior de 0,04, 0,03, 0,02, 0,01 ó 0,008 PHM hasta un límite inferior de 0,001, 0,003, 0,005, 0,006 ó 0,009 PHM. Por ejemplo, las unidades derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto en la una o más envolturas puede estar en el intervalo de entre 0,001 y 0,04 PHM, o entre 0,003 y 0,03 PHM, o entre 0,005 y 0,02 PHM.

55 En otra realización de la invención, el método para producir una composición termoplástica comprende las etapas de: seleccionar un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; seleccionar un segundo componente que comprende uno o más polímeros que comprenden un núcleo reticulado que comprende unidades

derivadas de uno o más monómeros de (met)acrilato y entre 0,001 y 0,04 PHM derivadas de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, polimerizados para producir un copolímero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea igual o superior a 10 °C, y una o más envolturas termoplásticas que tienen una temperatura de transición vítrea igual o superior a 60 °C; y amasar en fundido el segundo componente con el primer componente.

En algunas realizaciones de la invención, un artículo producido a partir de la composición termoplástica tiene un brillo medido según la norma ASTM D523 que es sustancialmente independiente de la velocidad de cizalla durante el amasado en fundido. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente independiente de la velocidad de cizalla" significa que el brillo no cambia en más de 10 unidades de brillo, a un ángulo de 75 grados, con un aumento de 5 veces en las rpm del extrusor. En algunas realizaciones, las composiciones termoplásticas de la invención exhiben un brillo medido según la norma ASTM D523 que no aumenta en más de un 10% tras el termoconformado de un artículo a partir de la composición termoplástica.

La invención proporciona además un artículo que comprende una cualquiera o más de las composiciones termoplásticas de la invención. Las composiciones termoplásticas descritas en la presente memoria pueden usarse para fabricar artículos duraderos para el mercado del automóvil, la construcción, medicina, alimentación y bebida, electricidad, electrodomésticos, máquinas de negocio y de consumo. En algunas realizaciones, las composiciones termoplásticas se usan para fabricar partes o artículos duraderos flexibles seleccionados entre perfiles de ventana, paredes de viviendas, electrodomésticos, recubrimientos interiores y exteriores para automóviles. Adicionalmente, las composiciones termoplásticas de la presente invención también pueden conformarse en bienes de consumo o para la práctica de deporte.

Las composiciones termoplásticas se pueden usar para preparar dichas partes o artículos duraderos con procesos de polímeros conocidos tal como la extrusión (p.ej., extrusión en lámina y extrusión de perfiles); el moldeo (p.ej., moldeo por inyección, moldeo rotatorio y moldeo por soplado); y procesos de soplado de película y de moldeo de película. En general, la extrusión es un proceso mediante el cual un polímero es impulsado continuamente a lo largo de un tornillo a través de regiones de alta temperatura y presión, donde se funde y se compacta, y finalmente se fuerza a pasar a través de un troquel. El extrusor puede ser un extrusor de tornillo único, un extrusor de tornillo múltiple, un extrusor de disco o un extrusor de ariete. El troquel puede ser un troquel de película, un troquel de película soplada, un troquel de lámina, un troquel de tubería, un troquel de cilindro o un troquel de extrusión de perfil.

El moldeo por inyección también se usa ampliamente para la fabricación de una variedad de partes plásticas para diversas aplicaciones. En general, el moldeo por inyección es un proceso mediante el cual un polímero es fundido e inyectado a alta presión dentro de un molde, que tiene la forma inversa a la deseada, para conformar partes con la forma y tamaño deseados. El molde puede estar hecho de metal, tal como acero y aluminio.

El moldeo generalmente es un proceso mediante el cual un polímero es fundido y dirigido al interior de un molde, que tiene la forma inversa a la deseada, para formar partes con la forma y tamaño deseados. El moldeo se puede realizar sin aplicación de presión o puede estar asistido por presión.

El moldeo rotatorio es un proceso usado generalmente para producir productos plásticos huecos. Usando operaciones post-moldeo adicionales, se pueden producir componentes complejos de forma tan efectiva como con otras técnicas de moldeo y extrusión. El moldeo rotatorio difiere de otros métodos de procesado en que las etapas de calefacción, fusión, conformado y enfriamiento se producen todas después de que el polímero se haya colocado en el molde, por tanto no se aplica presión externa durante el conformado.

El moldeo por soplado puede usarse para fabricar recipientes de plástico huecos. El proceso incluye colocar un polímero ablandado en el centro de un molde, inflar el polímero contra las paredes del molde con un agujero de soplado, y solidificar el producto por enfriamiento. Hay tres tipos generales de moldeo por soplado: moldeo por soplado de extrusión, moldeo por soplado de inyección y moldeo por soplado de estiramiento. El moldeo por soplado de inyección se puede usar para procesar polímeros que no pueden ser extruidos. El moldeo por soplado de estiramiento puede usarse para polímeros cristalinos y cristalizables difíciles de soplar tal como el polipropileno.

Los artículos producidos a partir de las composiciones termoplásticas de la invención exhiben un menor brillo que los artículos producidos únicamente a partir de los polímeros termoplásticos del primer componente. Específicamente, un artículo conformado a partir de las composiciones termoplásticas de la invención exhibe un brillo igual o inferior a 65 medido a un ángulo de 75 grados según la norma ASTM D523.

Los artículos producidos a partir de las composiciones termoplásticas descritas en la presente memoria exhiben una resistencia de impacto que no es sustancialmente inferior a la resistencia de impacto de artículos producidos a partir únicamente de los polímeros termoplásticos del primer componente. Específicamente, un artículo conformado a partir de las composiciones termoplásticas de la invención exhibe una resistencia de impacto medida según la norma ASTM D4226 que es al menos el 90% de la resistencia de impacto de un artículo conformado a partir del polímero termoplástico del primer componente sin un segundo componente.

Las composiciones termoplásticas de la presente invención pueden incluir además aditivos adicionales que incluyen, aunque sin limitación, agentes antiestáticos, potenciadores de color, colorantes, lubricantes, rellenos, retardantes de

- 5 llama, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, aditivos de procesado, modificadores de impacto, estabilizantes de UV, plastificantes, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos. Las composiciones termoplásticas de la invención pueden contener cualquier cantidad de aditivos. Las composiciones termoplásticas de la invención pueden comprender entre más de 0 y menos de 60 por ciento en peso de peso combinado de dichos aditivos, en base al peso de la composición termoplástica de la invención incluyendo dichos aditivos. Todos los valores y subintervalos entre aproximadamente 0 y aproximadamente 60 por ciento p/p están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, las composiciones termoplásticas de la invención pueden comprender entre 0 y 60 % p/p del peso combinado de aditivos; o entre 0 y 50 % p/p; o entre 0 y 30 % p/p; o entre 0 y 20 % p/p; o entre 0 y 10 % p/p; o entre 0 y 5 % p/p.
- 10 Tal como se usa en la presente memoria, el término PHR significa partes por cada cien de resina en peso. Por ejemplo, 10 PHR de aditivo significa 10 partes en peso de aditivo por cada 100 partes en peso de resina. Más específicamente, por ejemplo, 10 PHR de aditivo puede significar 10 kilogramos de aditivo por cada 100 kilogramos de resina. Tal como se usa en la presente memoria, el término PHM significa partes por cada cien monómeros. Por ejemplo, 0,04 PHM de monómero reticulante en un polímero de núcleo/envoltura que comprende unidades de
- 15 monómero de (met)acrilato significa que el polímero de núcleo/envoltura tiene 0,04 partes por cada 100 partes de los monómeros de (met)acrilato.

### Ejemplos

La Tabla 1 presenta la fuente y la composición de los componentes usados en la preparación de los Ejemplos Inventivos y Comparativos.

20

**Tabla 1**

Componente	Composición	Origen
DOWFAX™ 2A1	Tensioactivo aniónico de disulfonato de alquildifenilóxido	Dow Chemical Company
PARALOID™ LFR-2006	Copolímero de PMMA/acrilato con impacto modificado	Dow Chemical Company
PLEXIGLAS™ VS-100	Copolímero de PMMA	División Altuglas International de Arkema
LURAN™ 358N SAN	Copolímero de estireno y acrilonitrilo	BASF Corp.
TELURLAN™ GP-22 ABS	Copolímero de estireno butadieno y acrilonitrilo	BASF Corp.
PARALOID™ EXL-5136	Partículas de copolímero acrílico reticulado con tamaño de partícula de 5 micras (µm)	Dow Chemical Company
PARALOID™ KF-710	Partículas de copolímero de estireno/acrilato reticulado con tamaño de partícula de 10 a 30 micras (µm)	Dow Chemical Company
OxyVinyls™ 222	Polvo de cloruro de polivinilo (PVC)	OxyVinyls LP, Dallas Tx
ADVASTAB™ TM-181	Estabilizador de estaño para PVC	Dow Chemical Company
ADVALUBE™ B-3314	Lubricante para PVC	Dow Chemical Company
OMYACARB™ UFT	Relleno de carbonato de calcio	Omya Inc.
TI-PURE™ R-960	Dióxido de titanio	The du Pont Chemical Co.
PARALOID™ K-120N	Aditivo de procesado acrílico para PVC	Dow Chemical Company
PARALOID™ K-175	Aditivo de procesado acrílico para PVC	Dow Chemical Company



**Ejemplos 1-4 y Ejemplo Comparativo 1: Efecto del nivel de reticulante sobre las propiedades de reducción de brillo**

Los segundos componentes añadidos a cada uno de los Ejemplos 1-4 fueron preparados según el siguiente procedimiento, que es un método de polimerización en emulsión de dos disparos. Las composiciones de los segundos componentes añadidos a cada uno de los Ejemplos 1-4 variaron en la cantidad de EGDMA y presentaron una composición global de 84 PHR de MMA / 4 PHR de BMA / 12 PHR de BA / cantidades variables (PHM) de EGDMA.

Se cargaron 1400 gramos de agua desionizada y 0,10 gramos de hidróxido sódico en un reactor de vidrio de fondo redondo de cinco litros. El contenido del reactor de vidrio fue agitado a 100 rpm y se calentó a 40°C mientras se purgaba con gas nitrógeno seco durante 30 minutos. Se añadieron al reactor de vidrio 10 gramos (49,74% de sólido) de un tensioactivo Dowfax 2A1, 0,14 g de EDTA, sal disódica, y 0,05 gramos de sulfato de hierro heptahidratado. La temperatura se mantuvo en 40 (±2°C). A continuación se añadió al reactor de vidrio una mezcla de emulsión de monómeros que consistía en: (1) 566 gramos de metil metacrilato, 27 gramos de butil metacrilato, 81 gramos de butil acrilato, y una cantidad variable de dimetacrilato de etilenglicol ("EGDMA") en 500 gramos de agua; (2) una disolución de 1 g de persulfato sódico en 20 g de agua, y (3) una disolución de 0,11 g de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10 gramos de agua. La temperatura del reactor de vidrio se mantuvo a 40 (±2°C). Los segundos componentes usados en cada uno de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 fueron producidos usando 0,14, 0,034, 0,07 y 0,14 PHM de EDGMA, respectivamente. El segundo componente usado en el Ejemplo Comparativo 1 fue producido como se ha indicado anteriormente sin usar EGDMA. El látex resultante en el reactor de vidrio fue enfriado a 40 °C y se añadieron al látex 43 gramos (49,74% de sólidos) de un tensioactivo DOWFAX 2A1. A continuación se añadió al reactor una mezcla de: (1) 816 gramos de metil metacrilato, 39 gramos de butil metacrilato, 116 gramos de butil acrilato, y una cantidad variable de EGDMA y; (2) una disolución de 0,44 gramos de terc-butil hidroperóxido, y una disolución de 0,36 gramos de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10 gramos de agua. En esta adición se generó calor y la temperatura máxima de la mezcla de látex se mantuvo durante aproximadamente 10 minutos. Durante el periodo de temperatura máxima, se añadió una disolución que contenía 5,5 gramos de Dowfax 2A1 y 15 gramos de persulfato sódico al 5%. Tras dicha adición, la temperatura de la mezcla se mantuvo a la temperatura máxima durante 15 minutos, y a continuación se enfrió hasta 40 °C. Entonces la mezcla de látex se descargó del reactor de vidrio a través de un filtro de paño. El segundo componente fue aislado mediante secado a vacío en un horno de vacío a 50 °C durante 40 horas o hasta que el contenido de humedad fue inferior a 0,5 % p/p. Los segundos componentes usados en los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 fueron preparados añadiendo 0,0025, 0,005, 0,01 y 0,020 PHM de EDGMA, respectivamente, en esta etapa del proceso. Las muestras de segundo componente fueron extruidas en una formulación de PVC usando un extrusor de tornillo gemelo cónico Haake. La zona 1 se fijó a 165 °C; la zona 2 se fijó a 175 °C; la zona 3 a 175 °C. Las rpms establecidas fueron 40, y se usó un troquel de 2 pulgadas (5,08 cm) con un hueco de troquel de 30 mils (0,072 cm). El troquel se fijó a 175 °C. La formulación de PVC se muestra en la Tabla 2 y en la presente memoria se denomina "lote maestro".

**Tabla 2**

<b>Material</b>	<b>PHR</b>
OXYVINYLS™ 222	100
ADVASTAB™ TM-181	1,2
ADVALUBE™ B-3314	2,7
OMYACARB™ UFT	3
TI-PURE™ R-960	9
PARALOID™ K-120N	1
PARALOID™ K-175	0,5
<b>Total</b>	<b>117,4</b>

Esta formulación de lote maestro se mezcló en un mezclador de alta velocidad y se añadieron posteriormente los segundos componentes al lote maestro a 5 PHR en base a la resina de PVC (es decir, OxyVinyls™ 222) (50 gramos de segundo componente y 1174 gramos de lote maestro de PVC). La Tabla 3 proporciona los resultados de ensayo de brillo según la norma ASTM D523 de cada uno de los Ejemplos (Ej.) 1-4 y del Ejemplo Comparativo (Ej. Comp.) 1.

Tabla 3

Ejemplo	PHM de EGDMA en el segundo componente	Brillo, ángulo de 60°
Ej. Comp. 1	-	70,4
Ej. 1*	0,0025	42,0
Ej. 2*	0,005	30,1
Ej. 3*	0,01	31,5
Ej. 4*	0,02	60,5

\*(no de acuerdo a la invención)

Como puede observarse en la Tabla 3, el brillo superficial de las mezclas termoplásticas de la invención pasa por un mínimo al aumentar la cantidad de EGDMA reticulante. Por tanto, el nivel óptimo de EGDMA se encuentra entre 0,005 y 0,01 PHM de EGDMA para esta composición y proceso de mezcla termoplástica. Sin embargo, niveles mayores de EGDMA mostraron un menor brillo que el Ejemplo Comparativo 1 sin ningún componente secundario.

#### Ejemplos 5-9 y Ejemplos Comparativos 2-3:\*

\*(no de acuerdo a la invención)

El ensayo de brillo de los Ejemplos 5-9 y del Ejemplo Comparativo 2 fue llevado a cabo mezclando los segundos componentes, tal como se describe más abajo, con una resina acrílica de impacto modificado, PARALOID™ LFR-2006, que es un copolímero de PMMA/acrilato de impacto modificado.

Se mezclaron 10 PHR de cada segundo componente con 100 partes de polvo de PARALOID™ LFR-2006 mediante mezclado en bolsa. La mezcla resultante fue extruida a continuación usando un extrusor de tornillo gemelo cónico Haake, con las siguientes condiciones: la zona 1 estaba a 165 °C; la zona 2 estaba a 185 °C; la zona 3 esta a 185 °C; el tornillo operaba a 100 rpm; usando un troquel de 2 pulgadas (5,08 cm) con un hueco de troquel de 30 mils (0,072 cm); y una temperatura de troquel de 185 °C. La composición del segundo componente fue del 70% p/p de MMA/30 % p/p de EA/partes variables (PHM) de EGDMA, tal como se especifica más adelante. Los segundos componentes usados en los Ejemplos 5-9 y el Ejemplo Comparativo 2 fueron preparados según el procedimiento general descrito en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que los niveles de reticulantes fueron variados como se enumera en la Tabla 4.

La Tabla 4 proporciona el brillo y otras propiedades del Ejemplo Inventivo 5 y los Ejemplos Comparativos 2-3.

Tabla 4

Ejemplo	PHM de EGDMA	Brillo, ángulo de 75 grados	Viscosidad de disolución 5% en DPM	% de transmitancia de disolución 600 nm / celda 1 cm	Impacto de dardo in-lb/40 mils
Ej. Comp. 3	0	118	--	--	39
Ej. Comp. 2	0	78	5040	100	52
Ej. 5*	0,012	29	600	29,3	45
Ej. 6*	0,05	95	36	3,9	39
Ej. 7*	0,1	102	28	6,9	40
Ej. 8*	0,2	107	12	1,4	42
Ej. 9*	0,4	110	12	0,7	42

\*(no de acuerdo a la invención)

Como puede observarse en la Tabla 4, a niveles por encima de 0,05 PHM de EGDMA el brillo aumentó casi hasta el nivel del Ejemplo Comparativo 3, que no contenía segundo componente. La viscosidad de la disolución disminuyó al aumentar el nivel de reticulante, es decir el nivel de EGDMA, ya que el polímero se vuelve menos soluble y por tanto no se expande tanto en el disolvente. La opacidad de la disolución también aumentó al aumentar el nivel de reticulante, lo que demuestra nuevamente que el polímero se va volviendo menos soluble al aumentar el nivel de reticulante. La resistencia a impacto no se vio comprometida por el segundo componente, tal como evidencian los resultados del ensayo de impacto mostrados en la Tabla 4.

**Ejemplos 10-11: Efecto del nivel de aditivo reductor de brillo en la mezcla termoplástica \***

\* (no de acuerdo a la invención)

Se añadió un segundo componente (70 % p/p de MMA / 30 % p/p de EA / 0,01 PHM de EGDMA), tal como se describe más adelante, a 5 PHR y 10 PHR en base a la resina Parloid™ LFR-2006 por formar los Ejemplos 10 y 11, respectivamente. El segundo componente de los Ejemplos 10 y 11 se preparó según el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1. La composición del polímero preparado de este modo es de 70 % p/p de MMA / 30 % p/p de EA / 0,01 PHM de EGDMA. Los datos mostrados en la Tabla 5 presentada a continuación ilustran que la reducción de brillo es proporcional al nivel de segundo componente en la formulación y que el nivel de segundo componente no afecta negativamente a la resistencia a impacto.

**Tabla 5**

Ejemplo	PHR de 2º componente	Brillo, ángulo de 75 grados	Impacto de dardo in-lb/40 mils
Ejemplo Comparativo 3	0	120	42
Ejemplo 10*	5	57	46
Ejemplo 11*	10	30	48

\*(no de acuerdo a la invención)

**Ejemplo 12 y Ejemplos Comparativos 1, 4 y 5: Efecto de un reticulado elevado y de un reticulado ligero sobre la resistencia a impacto. \***

\* (no de acuerdo a la invención)

Para preparar los Ejemplos Comparativos 4 y 5 se usó PARALOID™ EXL-5136, que es una partícula altamente reticulada de 5 micras, y PARALOID™ KF-710, que es una partícula altamente reticulada de 10 a 30 micras, respectivamente. El Ejemplo Comparativo 1 es la formulación base de PVC mostrada en la Tabla 2 sin aditivos reductores de brillo. El aditivo reductor de brillo usado en el Ejemplo 12 se preparó siguiendo el siguiente procedimiento:

Se cargaron 1400 gramos de agua desionizada y 0,10 gramos de hidróxido sódico en un reactor de vidrio de cinco litros de fondo redondo. La mezcla se agitó a 100 rpm y se calentó a 40°C mientras se purgaba con nitrógeno durante 30 minutos. Se añadieron al reactor 10 gramos (49,74% de sólidos) de un tensioactivo Dowfax 2A1 y 0,14 gramos de una sal disódica de EDTA, y 0,05 gramos de sulfato de hierro heptahidratado. La temperatura se llevó a 40 (±2) °C. Se añadió al reactor una mezcla de (1) 472 gramos de metil metacrilato y 202 gramos de etilacrilato, y 0,1 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, (2) una disolución de 1 g de persulfato sódico en 20 gramos de agua, (3) y una disolución de 0,11 gramos de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10 gramos de agua. Tras observar una liberación de calor, se permitió alcanzar una temperatura máxima, después de lo cual el reactor se mantuvo a la temperatura máxima durante aproximadamente 10 minutos y entonces se enfrió a 40 °C. Posteriormente, se añadieron al reactor 43 gramos (49,74% de sólidos) de un tensioactivo Dowfax 2A1 y una mezcla de (1) 680 gramos de metil metacrilato y 291 gramos de etilacrilato, 0,145 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, (2) una disolución de 0,44 gramos de *terc*-butil hidroperóxido, y 0,36 gramos de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10 gramos de agua. Se observó una liberación de calor y se permitió alcanzar la temperatura máxima, y se mantuvo la temperatura máxima durante aproximadamente 10 minutos. Durante este periodo, se añadieron al reactor 5,5 gramos de Dowfax 2A1 y 15 gramos de una disolución de persulfato sódico al 5%. Posteriormente, el látex resultante fue enfriado a 40°C. A continuación se descargó el contenido del reactor a través de un paño filtrante. El segundo componente fue aislado mediante secado en un horno de vacío a 50°C durante 40 h o hasta que el contenido de humedad fuera inferior a 0,5%. El segundo componente preparado como se acaba de describir se añadió únicamente al Ejemplo 12 y no a ninguno de los Ejemplos Comparativos 1, 4 y 5.

La Tabla 6 ilustra tanto los efectos de reducción de brillo como los de resistencia a impacto del Ejemplo 12 y los Ejemplos Comparativos 5-7 en PVC como matriz polimérica. El PVC fue extruido del mismo modo que en los Ejemplos 1 – 4.

**Tabla 6**

Ejemplo	PHR de segundo componente	Brillo, ángulo de 20 grados	Brillo, ángulo de 60 grados	Brillo, ángulo de 85 grados	Impacto de dardo in-lb/40 mils
Ej. Comp. 1	0	21	72	82	140

Ejemplo	PHR de segundo componente	Brillo, ángulo de 20 grados	Brillo, ángulo de 60 grados	Brillo, ángulo de 85 grados	Impacto de dardo in-lb/40 mils
Ej. 12	5	2,7	19	63	160
Ej. Comp. 5	5	2,1	12	15	60 Fallo fragilidad
Ej. Comp. 4	5	5,4	33	44	124 Fallo fragilidad

\*(no de acuerdo a la invención)

5 La Tabla 6 ilustra que aunque el brillo puede reducirse usando partículas poliméricas grandes altamente reticuladas, el uso de dichos materiales redujo la resistencia a impacto de dardo de la mezcla termoplástica y dio como resultado un fallo de fragilidad. Por el contrario, el segundo componente reticulado ligeramente utilizado en el Ejemplo 12 disminuyó el brillo y mantuvo la resistencia a impacto.

**Ejemplos 13-18 y Ejemplo Comparativo 3: Diferentes monómeros reticulantes \***

\* (no de acuerdo a la invención)

10 Estos ejemplos utilizan monómeros reticulantes diferentes a EGDMA pero a una concentración que proporciona un número igual de moles de enlaces dobles que los proporcionados por 0,012 PHM de EGDMA (es decir, equivalentes molares). Cada uno de los Ejemplos 13-18 fueron formados como 10 PHR de segundo componente por cada 100 partes de PARALOID™ LFR-2006. Todos los Ejemplos 13-18 tienen una composición de 70 % p/p / 30 % p/p / cantidades variables de monómero reticulantes (como se especifica en la Tabla 7) y se prepararon según el procedimiento general descrito en el Ejemplo 1. El Ejemplo Comparativo 3 es el PARALOID™ LFR-2006 sin segundo componente.

15

**Tabla 7**

Ejemplo	Brillo, ángulo de 75 grados	Viscosidad de la disolución (cps)	% de transparencia 600 nm
Ejemplo Comparativo 3	109	-	-
Ejemplo 13* (0,012 EGDMA)	31	600	45,3
Ejemplo 14* (0,014 EGDMA)	36	1200	64
Ejemplo 15* (0,008 DVB)	42	520	37
Ejemplo 16* (0,0076 ALMA)	60	6680	96
Ejemplo 17* (0,014 TEMPTA)	39	440	24
Ejemplo 18* (0,012 BGDA)	32	520	23

BGDMA = dimetacrilato de butilenglicol, DVB = divinilbenceno; ALMA = metacrilato de alilo, TMPTA = triacrilato de trimetilolpropano, BGDA = diacrilato de butilenglicol.

\*(no de acuerdo a la invención)

20 Como puede observarse en la información de la Tabla 7, se puede usar una amplia variedad de reticulantes para formar los segundos componentes usados en los Ejemplos 13-18 manteniendo la reducción de brillo.

**Ejemplo 19 \***

\* (no de acuerdo a la invención)

5 Se examinó el efecto de las RPM (revoluciones por minuto) del extrusor sobre el brillo. El Ejemplo 19 se preparó como se ha descrito anteriormente en relación al Ejemplo 12 excepto en que la formulación final del segundo componente usado en el Ejemplo 19 tiene una relación de composición final de 70 % p/p de MMA / 30 % p/p de EA / 0,012 PHM de EGDMA. El Ejemplo 19 se preparó mezclando 10 PHR del segundo componente con 100 partes de PARALOID™ LFR-2006. La extrusión se llevó a cabo usando el mismo procedimiento de los Ejemplos 2 – 9 con la excepción de que las RPMs del extrusor fueron variadas entre 20 y 100 para examinar el efecto de la velocidad del extrusor sobre la reducción de brillo. El Ejemplo Comparativo 3 es PARALOID™ LFR-2006 sin segundo componente. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8**

RPM del extrusor	Ajuste de tirador de velocidad de salida	Brillo, ángulo de 75 grados	Brillo, ángulo de 75 grados
		Ejemplo 19	Ejemplo Comparativo 3
20	12	32,4	108,5
50	20	31,2	105,7
100	39	28,4	105,5

10 La Tabla 8 ilustra que las RPMs del extrusor no parecen tener ningún impacto apreciable sobre la reducción de brillo lograda con la composición termoplástica inventiva. Puesto que el brillo no depende de las RPMs del extrusor (velocidad de cizalla y rendimiento), no es probable que se produzca una reducción de brillo por fractura en fundido convencional. En un mecanismo de fractura en fundido para reducción de brillo, el aumento de la velocidad de extrusión aumenta la fractura en fundido y el brillo debería disminuir al aumentar la velocidad de cizalla.

**Ejemplo 20 y Ejemplo Comparativo 3 \***

\* (no de acuerdo a la invención)

20 Se examinó el efecto de la temperatura de fusión en el extrusor sobre el brillo. El Ejemplo 20 se preparó como se ha descrito anteriormente en relación al Ejemplo 1 excepto en que la formulación final del segundo componente usada en el Ejemplo 20 tiene una relación de composición final de 70 % p/p de MMA / 30 % p/p de EA / 0,014 PHM de BGDMA. El Ejemplo 20 se preparó mezclando PARALOID™ LFR-2006, con una relación de 10 PHR de segundo componente. El Ejemplo 20 y el Ejemplo Comparativo 3 fueron extruidos igual que los Ejemplos 2 – 9 excepto en que las zonas se ajustaron para proporcionar las temperaturas de fusión mostradas en la Tabla 9.

**Tabla 9**

Temperatura de fusión, °C	Brillo, ángulo de 75 grados	Brillo, ángulo de 75 grados
	Ejemplo 20	Ejemplo Comparativo 3
185	37,5	102,1
199	32,7	---
219	29,9	---
229	31,5	114

25 En un mecanismo de fractura en fundido de reducción de brillo, sería de esperar que el brillo aumentara al aumentar la temperatura ya que la fractura en fundido se reduce al aumentar la temperatura. Por el contrario un mecanismo de reducción de brillo de fractura en fundido, el aumento de la temperatura no muestra esencialmente ningún efecto sobre la reducción de brillo lograda en el Ejemplo 20.

**Ejemplos 21-23 y Ejemplos Comparativos 6-8 \***

\* (no de acuerdo a la invención)

35 Se examinó el uso de aditivos reductores de brillo ligeramente reticulados en una variedad de matrices poliméricas. La Tabla 10 enumera las composiciones de los Ejemplos 21-23. Los Ejemplos Comparativos 6-8 son matrices poliméricas sin segundo componente añadido. El segundo componente usado en cada uno de los Ejemplos 21-23 se preparó usando el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto que la relación de composición final es de 70 % p/p

de MMA / 30 % p/p de EA / 0,01 PHM de EGDMA. Se añadió segundo componente a 10 PHR en cada caso a las diferentes matrices poliméricas y se extruyó usando el mismo procedimiento de los Ejemplos 5 – 9.

**Tabla 10**

Ejemplo	Primer componente	Composición/Fuente de primer componente	Segundo componente (PHR)
Ejemplo Comparativo 6	Plexiglas ® VS-100	Copolímero de PMMA de Arkema	0
Ejemplo 21*	Plexiglas ® VS-100		10
Ejemplo Comparativo 7	Luran ® 358N	Copolímero de estireno y acrilonitrilo de BASF	0
Ejemplo 22*	Luran ® 358N		10
Ejemplo Comparativo 8	Telurlan ® GP-22 ABS	Copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno de BASF	0
Ejemplo 23*	Telurlan ® GP-22 ABS		10

\* (no de acuerdo a la invención)

5

**Tabla 11**

Ejemplo	Brillo, ángulo de 20 grados	Brillo, ángulo de 60 grados	Brillo, ángulo de 75 grados	Impacto de dardo in-lb/40 mils
Ejemplo Comparativo 6	67	132	140	Demasiado frágil para evaluar
Ejemplo 21*	11	48	88	“ “
Ejemplo Comparativo 7	58	136	132	“ “
Ejemplo 22*	0,8	6,6	28,1	“ “
Ejemplo Comparativo 8	51,5	95,4	100,8	60,5
Ejemplo 23*	1	6,6	27,2	58,2

\* (no de acuerdo con la invención)

10 La Tabla 11 incluye el brillo y la resistencia a impacto para cada uno de los Ejemplos 21-23 y los Ejemplos Comparativos 6-8. Como puede observarse, los segundos componentes ligeramente reticulados usados en la composición termoplástica inventiva usando una variedad de polímeros matriz son efectivos para reducir significativamente el brillo respecto al polímero matriz sin el segundo componente. Además, al menos en el polímero matriz de Telurlan GP-22, las composiciones termoplásticas inventivas basadas en PVC y los copolímeros de PMMA de impacto modificado también exhiben una reducción en el brillo y una buena resistencia a impacto.

**Ejemplo 12 y Ejemplos Comparativos 3, 5 y 9 \***

15 \* (no de acuerdo a la invención)

20 El efecto de calentar un espécimen de ensayo, imitando el efecto del termoconformado, fue evaluado midiendo el brillo de una lámina extruida antes y después de calentar a 165 °C durante 20 minutos en un horno. Las láminas extruidas fueron preparadas usando el Ejemplo 12 (descrito anteriormente); el Ejemplo Comparativo 9 que contiene LFR-2006 y 10 PHR de PARALOID™ EXL-5136; el Ejemplo Comparativo 5 como se ha establecido anteriormente, que contiene LFR-2006 y 5 PHR de PARALOID™ KF-710; y el Ejemplo Comparativo 3 que contiene únicamente PARALOID™ LFR-2006. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 12. En comparación con cada uno de los Ejemplos Comparativos 9 y 5, el Ejemplo 12 no mostró ningún incremento de brillo tras el calentamiento, y, de hecho, presentó un pequeño descenso de brillo tras el calentamiento.

Tabla 12

Ejemplo	Brillo inicial, ángulo de 75 grados	Brillo, ángulo de 75 grados, tras calentamiento	Cambio de brillo
Ejemplo Comparativo 3	112	108	- 4
Ejemplo 12*	30	26	- 4
Ejemplo Comparativo 9	56	91	+ 35
Ejemplo Comparativo 5	64	88	+ 24

\* (no de acuerdo a la invención)

5

### Ejemplos Comparativos 10-16 y Ejemplo 13 \*

\* (no de acuerdo a la invención)

El segundo componente usado en cada uno de los Ejemplos Comparativos 10-16 se preparó según el siguiente procedimiento:

10 Primero se preparó una siembra de látex añadiendo 500 gramos de agua desionizada y 0,04 gramos de hidróxido  
sódico a un reactor de vidrio de cinco litros de fondo redondo. El reactor se agitó a 100 rpm y se calentó a 40 °C con  
purga de nitrógeno seco durante 30 minutos. Se añadieron al reactor 4 gramos (49,74% de sólidos) de Dowfax 2A1,  
0,05 gramos de EDTA sódico, y 0,03 gramos de sulfato de hierro heptahidratado. La temperatura se mantuvo a  
15 40(±2) °C. Se añadió al reactor una mezcla de: (1) 117 gramos de metil metacrilato, 117 gramos de isobutil  
metacrilato acrilato y 12,3 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, (2) una disolución de 0,4 gramos de persulfato  
sódico en 20 gramos de agua, (3) y una disolución de 0,04 gramos de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10  
gramos de agua. Tras observar una temperatura máxima, la temperatura máxima se mantuvo durante  
aproximadamente 10 minutos. El tamaño de partícula observado de dicho látex fue de 186 nm.

20 El Ejemplo Comparativo 10 se preparó mediante el siguiente procedimiento: 1100 gramos de agua desionizada y  
138 gramos de la siembra (preparación descrita antes, a un 36% de sólidos) fueron cargados en un reactor de vidrio  
de cinco litros de fondo redondo. El reactor se agitó a 100 rpm y se calentó a 40 °C con purga de nitrógeno seco  
durante 30 minutos. Se añadieron al reactor 4 gramos (49,74% de sólidos) de un tensioactivo Dowfax 2A1. La  
temperatura se ajustó a 79-81°C. Se añadió al reactor a lo largo de 4 horas una mezcla de: (1) 384  
25 gramos de metil metacrilato, 165 gramos de etilacrilato y 1,38 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, (2) una  
disolución de 2 gramos de persulfato sódico en 60 gramos de agua. Entonces se mantuvo la temperatura a 80°C  
durante otros 120 minutos, tras lo cual se descargó la mezcla del reactor a través de un filtro de malla de 150.

Los Ejemplos Comparativos 11 y 12 se prepararon usando 45 y 125 gramos de la siembra de látex descrita  
anteriormente, respectivamente. Para cada uno de los Ejemplos Comparativos 10-12, el segundo componente se  
añadió a un nivel de 10 PHR en base a LFR-2006, excepto para el Ejemplo Comparativo 3 que es únicamente LFR-  
30 2006. El Ejemplo 13 se preparó como se ha descrito previamente. El segundo componente de los Ejemplos  
Comparativos 20-23 (LTL4671/4672/4673/MLK8528) se preparó mediante el siguiente procedimiento:

Se cargaron 450 gramos de agua desionizada y 136 gramos del látex del Ejemplo 13 como látex de siembra en un  
reactor de vidrio de cinco litros de fondo redondo. El reactor se agitó a 100 rpm y se calentó a 40 (±2) °C con purga  
de nitrógeno seco durante 30 minutos. Se añadieron al reactor 3 gramos (49,74% de sólidos) de un tensioactivo  
35 Dowfax 2A1, 0,05 gramos de EDTA sódico, y 0,03 gramos de sulfato de hierro heptahidratado. La temperatura se  
ajustó a 40 (±2) °C. Se añadió al reactor una mezcla de: (1) 172 gramos de metil metacrilato, 74 gramos de  
etilacrilato y 0,03 gramos de dimetacrilato de etilenglicol, (2) una disolución de 0,4 g de persulfato sódico en 60 g de  
agua y 0,04 g de sulfoxilato de formaldehído sódico en 10 g de agua. Tras observar una temperatura máxima, el  
reactor se mantuvo a la temperatura máxima durante 10 minutos y a continuación se enfrió a 40°C antes de tomar la  
40 muestra. Así, los Ejemplos Comparativos 13-16 se prepararon usando 136, 25, 15 y 3 gramos, respectivamente, del  
látex de siembra, preparación descrita en el Ejemplo 13, cuya preparación se ha descrito anteriormente.

Tabla 13

	Tamaño de partícula nm	Brillo, ángulo 75 grados	Viscosidad disolución al 5% (cps)	% Transmitancia 600 nm	Impacto de dardo inch-lb/40 mils
Ejemplo Comparativo 3		119	-	-	41
Ejemplo Comparativo 10	356	110	42	8,6	37
Ejemplo Comparativo 11	505	112	30	1,3	38
Ejemplo Comparativo 12	855	75	50	31	30
Ejemplo 13*	184	31	600	45,3	49
Ejemplo Comparativo 13	350	82	82	1,2	41
Ejemplo Comparativo 14	400	90	78	1,2	39
Ejemplo Comparativo 15	500	82	50	1,2	28
Ejemplo Comparativo 16	794	94	32	15	33

\* (no de acuerdo a la invención)

Para los Ejemplos Comparativos 10-12, según aumenta el tamaño de partícula, el brillo empieza a caer, pero no tan eficazmente como en la composición termoplástica inventiva del Ejemplo 13. Estos ejemplos contienen 0,25 PHM de EGDMA y están moderadamente reticulados. Los Ejemplos Comparativos 13-16 están preparados de acuerdo al método según el cual están preparadas las composiciones termoplásticas, excepto en que se prepararon con tamaño de partícula más grande. A pesar del mayor tamaño de partícula, los Ejemplos Comparativos 13-16 no muestran una reducción de brillo como cabría esperar de un mecanismo de reducción de brillo que depende de partículas grandes que sobresalen de la superficie.

Tabla 14

	Tamaño de partícula nm	Ra $\mu\text{m}$	Rz $\mu\text{m}$	Rmax $\mu\text{m}$	Brillo, ángulo 75/60 grados
Ejemplo Comparativo 3	-	0,107	1,7	2,6	119/115
Ejemplo 13* 70 %p/p MMA / 30 %p/p EA / 0,012 PHM EGDMA	184	0,806	8,1	10,1	31/7,5
Ejemplo 15* 70 %p/p MMA / 30 %p/p EA / 0,008 PHM DVB	200	0,752	7,3	9,0	42/10,7
Ejemplo 16* 70 %p/p MMA / 30 %p/p EA / 0,012 PHM ALMA	183	0,664	6,4	7,8	60/18,2
Ejemplo 12* 69,75 %p/p MMA / 30 %p/p EA / 0,25 PHM EGDMA	855	0,299	3,1	3,6	75/34

\* (no de acuerdo a la invención)

Cada uno de los ejemplos de la Tabla 14 incluye el segundo componente de un nivel de 10 PHR por PARALOID™ LFR-2006 y extruido usando el mismo procedimiento de los Ejemplos 5 – 9.

**Ejemplos 24-27 y Ejemplo Comparativo 1: El efecto de la Tg del polímero sobre las propiedades de reducción de brillo \***

\* (no de acuerdo a la invención)



Las muestras se prepararon según el procedimiento descrito en el Ejemplo 13. La relación MMA/EA fue variada entre 86 : 14 y 60 : 40. Los Ejemplos 24-27 contenían todos 5 PHR del segundo componente por cada 100 partes de PVC en el lote maestro de la Tabla 2. Para demostrar el efecto de la Tg del polímero sobre la reducción de brillo, se añadieron aditivos a la formulación de lote maestro de PVC y se extruyó como se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 1. Los Ejemplos 24-27 contenían todos 5 PHR del segundo componente por cada 100 partes de PVC en el lote maestro. Tal como se muestra en la Tabla 15, al disminuir la Tg, el brillo disminuyó y se estabilizó a una Tg calculada de aproximadamente 60 °C. La Tg se calculó usando la ecuación de Gordon-Taylor, tal como se detalla en Penzel, E., Rieger, J., y Schneider, H.A., "The Glass Transition Temperature of Random Copolymers: 1. Experimental Data and the Gordon Taylor Equation", Polymer, Vol. 38, N° 2, 1997, pág. 325-337. Específicamente:  $T_g = (T_{gA}w_A + LT_{gB}w_B) / (w_A + Kw_B)$ , donde  $w_A$  y  $w_B$  son las fracciones másicas y  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  las temperaturas de transición vítrea de los respectivos homopolímeros.  $T_{gA}$  y  $T_{gB}$  se asignan de tal modo que  $T_{gA} < T_{gB}$ . K es una constante que depende de la composición y sus valores se enumeran en la referencia.

Tabla 15

	Tg	Brillo, 60 grados
Ejemplo Comparativo 1: Sin aditivos		72
Ejemplo 24: 86 %p/p de MMA / 14 %p/p de EA / 0,015 PHM de EGDMA *	80,5	60
Ejemplo 25: 80 %p/p de MMA / 20 %p/p de EA / 0,015 PHM de EGDMA *	74,3	34
Ejemplo 26: 70 %p/p de MMA / 30 %p/p de EA / 0,015 PHM de EGDMA *	60,9	19
Ejemplo 27: 60 %p/p de MMA / 40 %p/p de EA / 0,015 PHM de EGDMA *	48,6	17

\* (no de acuerdo a la invención)

15 **Ejemplos inventivos 28-35 y Ejemplo Comparativo 3: El uso de partículas núcleo/envoltura donde la Tg de cada núcleo difiere**

Para el aislamiento de polvos de emulsiones mediante métodos tales como secado por pulverización, es ventajoso tener una envoltura de elevada Tg (superior a 60 °C) alrededor de las partículas, de tal modo que el polvo no se aglomere para formar un sólido durante el almacenamiento. Esto es particularmente un problema con polímeros que tienen una Tg inferior a 60 °C. En los Ejemplos 29-35, primero se prepara un polímero de núcleo y se coloca una envoltura de PMMA sobre el núcleo. El Ejemplo 28 es solo el núcleo sin envoltura. La envoltura se puede preparar con o sin monómero reticulante. En los siguientes ejemplos, la envoltura tiene una Tg de 105 °C. Los polímeros de núcleo se prepararon mediante el procedimiento general descrito en el Ejemplo 13, excepto que se usaron diferentes relaciones de MMA a EA para obtener la Tg deseada. Una capa de envoltura de MMA reticulado o no reticulado es añadida mediante el siguiente procedimiento:

1300 gramos del látex preparado usando el proceso descrito en relación al Ejemplo 1, que contiene 520 gramos de polímero, con una composición de 80 PHR de MMA / 20 PHR de EA / 0,012 PHM de EGDMA, y 3 gramos de Dowfax 2A1, se mezclaron en un reactor de vidrio. El contenido del reactor de vidrio se agitó a 100 rpm y se calentó a 74-76°C a la vez que se purgaba con gas nitrógeno seco durante 30 minutos. Se alimentó al reactor, a lo largo de un periodo de 60 minutos, una mezcla de: (1) 0,14 gramos de persulfato sódico en 30 gramos de agua y (2) 90 gramos de MMA y 0,01 gramos de EGDMA, mientras que se mantenía la temperatura entre 74 y 76 °C. Tras completar la alimentación, la mezcla de reacción se mantuvo a 75 °C durante otros 30 minutos, se enfrió a 40 °C, se filtró y se secó por congelación. Las muestras descritas en la Tabla 16 se prepararon con el mismo procedimiento sin reticulante EGDMA de los Ejemplos Inventivos 33-35. El segundo componente se añadió a una velocidad de 10 PHR por cada 100 partes de PARALOID™ LFR-2006 y se extruyó como en los Ejemplos 5-9.

Tabla 16

	Brillo, ángulo 75°	Tg de núcleo, °C	Viscosidad de disolución al 5%, cps	% de transmitancia 600 nm
Ejemplo Comparativo 3 PARALOID™ LFR-2006 sin aditivos	120		-	-
Ejemplo 28* 70%p/p MMA / 30%p/p EA / 0,012 EGDMA	33		600	45,3

ES 2 524 909 T3

	Brillo, ángulo 75°	Tg de núcleo, °C	Viscosidad de disolución al 5%, cps	% de transmitancia 600 nm
Ejemplo Inventivo 29  Núcleo 85% (80%p/p MMA / 20%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA / 0,012 PHM EGDMA)	29	74,3	112	21
Ejemplo Inventivo 30  Núcleo 85% (70,6%p/p MMA / 29,4%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA / 0,012 PHM EGDMA)	25	61,7	158	22,4
Ejemplo Inventivo 31  Núcleo 85% (60%p/p MMA / 40%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA / 0,012 PHM EGDMA)	26	48,6	216	39,5
Ejemplo Inventivo 32  Núcleo 85% (49,4%p/p MMA / 50,6%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA / 0,012 PHM EGDMA)	23	36,7	272	51,8
Ejemplo Inventivo 33  Núcleo 85% (60%p/p MMA / 40%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA sin reticulante)	31	48,6	-	-
Ejemplo Inventivo 34  Núcleo 85% (49,4%p/p MMA / 50,6%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA sin reticulante)	29	36,7	-	-
Ejemplo Inventivo 35  Núcleo 85% (24,7%p/p MMA / 75,3%p/p EA / 0,012 PHM EGDMA)  Envoltura 15% (100%p/p MMA sin reticulante)	39	12,4	-	-

**Métodos de Ensayo**

5 *Tamaño de partícula de polímero:* el tamaño de partícula de polímero se midió usando dispersiones acuosas muy diluidas, es decir, látex (diluidos hasta 0,001% de sólidos) con un detector de tamaño de partícula BI 90 (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY), utilizando Dispersión de Luz Dinámica (ángulos de dispersión de 15° y 90°) y una fuente de luz láser. La señal se detectó mediante un dispositivo de fotodiodos y los datos se analizaron con un correlacionador incorporado.

10 *Brillo:* el brillo se midió según la norma ASTM D523. Específicamente, el brillo se midió en las muestras de ensayo usando un medido de micro-brillo manual Byk-Gardner. El brillo se midió usando geometrías de medida de brillo de 20, 60, 75 y 85 grados. Para las muestras no pigmentadas, se colocó un fondo negro bajo la muestra de ensayo antes de medir el brillo. Las medidas son el promedio de tres lecturas.

15 *Viscosidad de disolución:* las muestras de polímero se disolvieron en éter metílico de di(propilenglicol) (97% de pureza, Aldrich Chemical) como una disolución de 5% mediante agitación durante una noche. Se usaron botellas de paredes rectas de 4 onzas (118 mL) que contenían 90 gramos de disolución total. El polímero disuelto se colocó en un baño de agua a 25 °C durante 20 minutos y entonces se midió la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield RVT. Se usó el husillo 5 a 100 rpms.

*Porcentaje de transmitancia:* las disoluciones al 5% preparadas para las medidas de viscosidad de disolución se colocaron en células de longitud de paso 1 cm para un espectrofotómetro visible. El porcentaje de transmitancia se midió contra un blanco de disolvente puro.

20 *Impacto:* el impacto se midió según la norma ASTM 4226, es decir, el impacto de un dardo sobre tiras de polímero extruidas de 2 pulgadas (5,08 cm) de ancho que tenían un espesor de aproximadamente 40 mils (0,1016 cm). Se usó un evaluador de caída de dardo Gardener con un peso de 2 libras (0,907 kg). El dardo tenía un diámetro de 0,5 pulgadas (1,27 cm), de punta redonda. Se registró la altura necesaria para producir una rotura de la tira. El espesor de la tira se midió con un micrómetro.  $\text{Impacto} = (\text{altura en pulgadas} \times 2 \text{ lb} \times 40) / (\text{espesor de la tira}) = \text{in-lb}/40 \text{ mils}$ .

25 *Rugosidad de la superficie:* las muestras de tiras para los ensayos se prepararon mediante extrusión como se ha descrito en el ejemplo relevante. Se cortaron secciones de aproximadamente 3 por 5 cm y se adhirieron a placas de aluminio de 5 cm por 9 cm con cinta adhesiva de doble lado. Se aplicó cinta adicional alrededor de los bordes de las secciones para mantenerlas lo más planas posible. Las muestras fueron cubiertas por pulverización con Au/Pd para aumentar la reflectancia. Se usó un Perfilómetro Óptico Wyko NT 1000 para examinar la rugosidad de la superficie en las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 17. Se usó un aumento de 10x, cubriendo un área de aproximadamente 0,25 mm<sup>2</sup> por escaneo. Se examinaron cinco localizaciones de cada sección. El software del instrumento calcula las siguientes medidas de rugosidad según la norma DIN 4768: Ra (altura promedio); Rz (media de las 10 más elevadas – media de las 10 menos elevadas); y Rmax (altura máxima – altura mínima).

30

**Tabla 17**

<b>Perfilometría Óptica</b>	
Instrumento	Wyko NT 1000
Modo	VSI
Aumentos	2,5x, 10x
Velocidad	3x
Escaneo de fondo	30-100 μm
Longitud de escaneo	300-360 μm
Cobertura por pulverización	Au/Pd 80 s con Ladd Hummer 6.6

35 *Opacidad:* la opacidad se determine mediante inspección visual de la disolución con una escala de puntuación entre 1 y 10. Una puntuación de 1 indica una disolución perfectamente transparente y una puntuación de 10 indica una disolución opaca.

40 *DSC:* la transición vítrea se mide en un Calorímetro de Barrido Diferencia Q1000 de TA Instruments usando una muestra pequeña de polímero (5-20 mg) sellada en una pequeña cápsula de aluminio. La cápsula se coloca en el aparato de DSC, y se registra su respuesta de flujo de calor haciendo un barrido con una rampa de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 180°C. La temperatura de transición vítrea se observa como un cambio distintivo en la curva de flujo de calor.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición termoplástica que comprende el producto de mezclado en fundido de:
  - un primer componente que comprende uno o más polímeros termoplásticos; y
  - un segundo componente que comprende uno o más polímeros de núcleo/envoltura
- 5           donde dicho uno o más polímeros de núcleo/envoltura comprenden
  - un núcleo reticulado que comprende un copolímero de (met)acrilato que presenta una temperatura de transición vítrea igual o superior a 10°C y entre 0,001 y 0,04 partes en peso por cada cien partes en peso del peso total del uno o más monómeros de (met)acrilato derivados de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto, y
  - 10           una o más envolturas termoplásticas, opcionalmente reticuladas, que presentan una Tg igual o superior a 60°C donde la cantidad total de la una o más envolturas comprende entre un 5 y un 50% del peso total del uno o más polímeros de núcleo/envoltura, y donde la temperatura de transición vítrea se mide mediante calorimetría de barrido diferencial con una rampa de 10°C/min desde temperatura ambiente y hasta 180°C.
- 15           **2.** La composición termoplástica según la reivindicación 1, en la que el uno o más polímeros de núcleo/envoltura además comprenden entre 0,001 y 0,04 partes en peso por cada cien partes en peso del peso total de uno o más monómeros de (met)acrilato derivados de uno o más monómeros reticulantes y/o agentes de unión de injerto que presentan dos o más radicales insaturados etilénicamente capaces de producir una polimerización de radicales libres.
- 20           **3.** La composición termoplástica según la reivindicación 1, en la que el segundo componente tiene un tamaño de volumen promedio de partícula de polímero entre 70 y 250 nm.
- 25           **4.** La composición termoplástica según la reivindicación 1, en la que el uno o más copolímeros de (met)acrilato del uno o más aditivos reductores de brillo comprenden entre un 50 y un 95 por ciento en peso de unidades derivadas de unidades de metilmetacrilato y entre un 5 y un 50 por ciento en peso derivado de unidades de etilacrilato y/o butilacrilato.
- 30           **5.** La composición termoplástica según la reivindicación 1, en la que el uno o más copolímeros de (met)acrilato del segundo componente comprenden entre un 65 y un 85% p/p derivado de unidades de metilmetacrilato, y entre un 35 y un 15% p/p derivado de unidades de etilacrilato, y además en la que el aditivo reductor de brillo comprende entre 0,002 y 0,015 partes en peso por cada cien partes en peso del peso total del uno o más monómeros de (met)acrilato derivados de unidades de EDGMA.
- 35           **6.** La composición termoplástica según la reivindicación 1, en la que la composición termoplástica tiene una resistencia a impacto que es al menos el 90% de la resistencia a impacto del primer componente, y en la que la resistencia a impacto se mide según la norma ASTM D4226.
- 7.** Un método para conformar un artículo que comprende las etapas de:
  - seleccionar una composición termoplástica según la reivindicación 1; y
  - 35           conformar la composición termoplástica en un artículo.
- 8.** El método de la reivindicación 7, en el que la etapa de conformar la composición termoplástica en un artículo se selecciona entre moldeo por inyección, moldeo rotacional, termoconformado, calandria, extrusión, moldeo por compresión y moldeo por soplado.
- 9.** Un artículo conformado a partir del método según la reivindicación 8.
- 40           **10.** El artículo según la reivindicación 9, en el que el artículo tiene un brillo que es sustancialmente independiente de la velocidad de cizalla durante la etapa de conformado de la composición termoplástica en el artículo.