(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 530 817**

(51) Int. CI.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2009 E 09780402 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2315801**

(54) Título: **Procedimiento de coloración de poli(met)acrilatos con pinturas líquidas a base de agua, y pinturas líquidas a base de agua**

(30) Prioridad:

19.08.2008 DE 102008041338

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2015

(73) Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt , DE

(72) Inventor/es:

GOLCHERT, URSULA;
SCHULTES, KLAUS;
NAU, STEFAN;
BECKER, ERNST;
KAISER, MANUEL;
GRÖNEN, JÜRGEN;
CLEFF, DANIEL;
ROSNER, VIOLA y
BENDZKO, NORBERT

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de coloración de poli(met)acrilatos con pinturas líquidas a base de agua, y pinturas líquidas a base de agua

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la coloración de masas de moldeo de material sintético termoplásticas con preparados de agente colorante acuosos, como masa de moldeo de material sintético se emplea, por ejemplo, una masa de moldeo de (met)acrilato de polimetilo. Además, la invención se refiere a un preparado de agente colorante a base de agua.

Estado conocido de la técnica

El documento US-PS 3.956.008 describe una dispersión líquida para la coloración de objetos de material sintético, que se compone de partículas inorgánicas con un tamaño entre 2 y 50 µm y un sistema tensioactivo con ésteres de sorbita. No se describen sistemas acuosos.

El documento US-PS 3.992.343 (Degussa) describe un sistema de dispersión acuoso, que se compone de partículas de pigmentos orgánicos o inorgánicos, agua y un agente de dispersión, siendo el agente de dispersión muy específico.

El documento US-PS 4.091.034 describe una formulación colorante azul, soluble en agua, de un colorante de trifenilmetano. Como dispersión acuosa se emplea para la coloración de materiales textiles.

El documento US-PS 4.167.503 describe una formulación líquida basada en un soporte a base de un derivado de polioxietileno, PEG y otro aditivo. No se utiliza agua como disolvente.

El documento US-PS 4.169.203 describe pigmentos polímeros solubles en agua que se componen de una estructura polimérica no cromófora y grupos cromóforos unidos químicamente.

El documento US-PS 4.341.565 describe una formulación de agente colorante líquida a base de un pigmento sólido, una fase líquida a base de ésteres de alcoholes de cadena larga y ácidos de cadena larga, así como un coadyuvante de gelificación.

El documento US-PS 4.871.416 describe asimismo recetas sobre una base orgánica.

El documento US-PS 4.634.471 describe recetas con disolventes orgánicos.

El documento US-PS 4.804.719 describe una formulación dispersable en agua que contiene un polímero.

El documento US-PS 4.910.236 describe una tinta de imprenta, constituida a base de una emulsión acuosa de agua y emulsionante y una fase orgánica a base de resinas olefínicas y pigmento. En una etapa consecutiva, a la formulación se le retira el agua.

El documento US-PS 5.043.376 describe un sistema no acuoso.

El documento US-PS 5.104.913 representa una solicitud parcial al documento US-PS'376 y describe un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de agente colorante, de aceite en agua.

El documento US-PS 5.308.395 describe asimismo una disolución orgánica.

Un colorante hidrófilo y agua se conforman en el documento US-PS 5.328.506 para formar una pasta que puede ser elaborada ulteriormente con los útiles y máquinas habituales en la producción de colorantes.

El documento US-PS 5.759.472 describe un procedimiento para la conformación de materiales sintéticos, que se compone de las siguientes etapas:
Preparación de una mezcla de colorantes a base de un soporte (10 – 75%), agua (0 – 15%), un agente dispersante (0,1 – 10%) y un agente colorante (10 – 80%). Adicionalmente pueden estar contenidos, además, polioles. En una

etapa ulterior del procedimiento se habilita un polímero en forma de polvo, a continuación, el sistema de soporte se mezcla con el polvo polimérico y se elabora para formar la mezcla (PE). Una reivindicación subordinada está dirigida a la cantidad de 1 – 14% de agua.

El documento US-PS 6.428.733 describe un sistema volátil que contiene una mezcla a base de glicerol y agua.

El documento US-PS 6.649.122 describe un procedimiento para la coloración de materiales sintéticos termoplásticos, en el que se emplean 10 a 80 por ciento de agente colorante y como máximo 30 por ciento de agente dispersante, el resto es agua en calidad de disolvente. Como agentes dispersantes se emplean polivinilpirrolidonas tales como, por ejemplo, Sokolan® HP50 (BASF) o ácidos poliacrílicos neutralizados, sales de ácidos ligninsulfónicos, de ácidos naftalensulfónicos o de ácidos carboxílicos poliméricos. Preferiblemente, se emplean agentes dispersantes no iónicos tales como, por ejemplo, nonilfenol u octilfenol.

Lo desventajoso en las disoluciones del estado conocido de la técnica es el uso más o menos intenso de disolventes orgánicos en la formulación del agente colorante. El uso de disolventes orgánicos en masas de material sintético conduce a un aumento de la concentración de compuestos orgánicos de bajo peso molecular en el polímero y, con ello, a un empeoramiento de las propiedades de los polímeros tales como, por ejemplo, la disminución de la temperatura de reblandecimiento Vicat o a una sensibilidad incrementada a la rotura por tensión de los objetos producidos a partir de los polímeros.

Las pinturas líquidas adquiribles en el comercio contienen, por norma general, ésteres de ácidos grasos o aceites blancos en calidad de agentes aglutinantes que permanecen en el polimerizado después de la coloración y que conducen a una disminución de la temperatura de reblandecimiento Vicat. Además, durante la colada por inyección se pueden observar formaciones de incrustaciones.

Misión

La misión de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición un preparado de agente colorante acuoso y un procedimiento para la coloración de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, que no presenten los inconvenientes arriba esbozados del estado conocido de la técnica y que se puedan emplear como un sustituto sin problemas para la coloración de masas de material sintético termoplásticas.

Como masa de moldeo de material sintético termoplástica se emplea, por ejemplo, una masa de moldeo de (met)acrilato de polimetilo o una masa de moldeo de policarbonato.

Por masas de moldeo de (met)acrilato de polimetilo se entienden en lo que sigue masas de moldeo de material sintético a base de metacrilato de alquilo polimerizado y a base de acrilato de alquilo polimerizado, así como a base de mezclas de los dos tipos de monómeros.

Solución

El problema se resuelve mediante un preparado de agente colorante acuoso utilizando un emulsionante de poliacrilato según la reivindicación 1. La masa de moldeo de material sintético termoplástica coloreada y los cuerpos moldeados de material sintético producidos a partir de ella se protegen en las reivindicaciones subsiguientes.

La invención se refiere a un preparado acuoso de agente colorante para la coloración de masas de moldeo de material sintético termoplásticas,

caracterizado por que contiene

- 1% en peso a 49% en peso de un poliacrilato modificado,
- 0,5% en peso a 50% en peso de una mezcla de pigmentos y
- 0% en peso a 50% en peso de los coadyuvantes habituales y
- agua totalmente desalinizada, completándose las partes en peso de los componentes hasta el 100% en peso.

Mediante el uso del preparado acuoso de agente colorante de acuerdo con la invención se consigue, de manera sorprendente e inesperada, junto a una buena coloración de la masa de moldeo de material sintético termoplástica,

alcanzar también un mantenimiento constante o incluso un aumento de la temperatura de reblandecimiento Vicat del cuerpo moldeado de material sintético producido a partir de la masa de moldeo de material sintético termoplástica coloreada. Las restantes propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados de material sintético permanecen invariables.

Realización de la invención

Las masas de moldeo de material sintético termoplásticas y su preparación

(Met)acrilatos de polimetilo se obtienen, por lo general, mediante polimerización en los radicales de mezclas que contienen metacrilato de metilo. Por lo general, estas mezclas contienen al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso y de manera particularmente preferida al menos 80% en peso, referido al peso de los monómeros, de metacrilato de metilo.

Junto a ello, estas mezclas para la preparación de (met)acrilatos de polimetilo pueden contener otros (met)acrilatos que son copolimerizables con metacrilato de metilo. El término (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas a base de ambos.
Estos monómeros son, además, conocidos. A ellos pertenecen, entre otros, (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc.-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados tales como, p. ej., (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, en donde los radicales arilo pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos hasta cuatro veces; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo; (met)acrilatos de hidroxilalquilo tales como (met)acrilato de 3- hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; di(met)acrilatos de glicol tales como (met)acrilato de 1,4-butandiol, (met)acrilatos de éter-alcoholes tales como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo; amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tales como N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfono)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos con contenido en azufre tales como (met)acrilato de etilsulfiniletilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfoniletilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfinilmetilo, sulfuro de bis((met)acriloiloxietilo); (met)acrilatos polivalentes tales como tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

Junto a los (met)acrilatos precedentemente expuestos, las composiciones a polimerizar pueden presentar también otros monómeros insaturados que son copolimerizables con (met)acrilato de metilo y los (met)acrilatos precedentemente mencionados.

A ellos pertenecen, entre otros, 1-alquenos tales como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados tales como, por ejemplo, vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metilpenteno-1; acrilonitrilo; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral tales como, p. ej., α-metilestireno, α-etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tales como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridins, 2-metil-5-vinilpiridins, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

Vinil- e isoprenil-éteres; derivados del ácido maleico tales como, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y dienos tales como, por ejemplo, divinilbenceno.

En general, estos comonómeros se emplean en una cantidad de 0% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 0% en peso a 40% en peso, y de manera particularmente preferida, 0% en peso a 20% en peso, referido al peso de los monómeros, pudiendo utilizarse los compuestos individualmente o en forma de mezcla.

La polimerización se inicia, por lo general, con iniciadores en los radicales conocidos. A los iniciadores preferidos pertenecen, entre otros, los iniciadores azo ampliamente conocidos en el mundo científico tales como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como compuestos peroxi tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc.-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de

terc.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano,
hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados entre sí, así como mezclas de los compuestos antes mencionados con compuestos no mencionados que pueden formar asimismo radicales.

Estos compuestos se emplean con frecuencia en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 0,5% en peso a 3% en peso, referido al peso de los monómeros.

En este caso, pueden emplearse diferentes poli(met)acrilatos que se diferencian, por ejemplo, en el peso molecular o en la composición de los monómeros.

Material sintético de poli(met)acrilato modificado en la tenacidad al impacto

El material sintético de poli(met)acrilato modificado en la tenacidad al impacto se compone de 20 a 80, preferiblemente 30 a 70% en peso de una matriz de poli(met)acrilato y 80 a 20, preferiblemente 70 a 30% en peso de partículas de elastómero con un diámetro medio de partícula de 10 a 150 nm (mediciones, p. ej., con el método de la ultracentrífuga).

Preferiblemente, las partículas de elastómero distribuidas en la matriz de poli(met)acrilato presentan un núcleo con una fase de elastómero blanda y una fase dura unida a la anterior.

El material sintético de poli(met)acrilato modificado en la tenacidad al impacto (szPMMA) se compone de una parte de polímero de la matriz, polimerizado a partir de al menos 80% en peso de unidades de metacrilato de metilo así como, eventualmente, de 0 a 20% en peso de unidades de monómeros copolimerizables con metacrilato de metilo, y una parte, distribuida en la matriz, de agentes modificadores de la tenacidad al impacto a base de poli(met)acrilatos reticulados.

El polímero de la matriz se compone, en particular, en un 80% en peso a 100% en peso, preferiblemente en un 90% en peso – 99,5% en peso, de unidades de metacrilato de metilo polimerizadas en los radicales y, eventualmente en un 0% en peso – 20% en peso, preferiblemente en un 0,5% en peso – 10% en peso de otros comonómeros polimerizables en los radicales, p. ej. (met)acrilatos de alquilo C_1 a C_4, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. Preferiblemente, el peso molecular medio M_w (medio ponderal) de la matriz se encuentra en el intervalo de 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en particular de 100.000 g/mol a 150.000 g/mol (determinación de M_w mediante cromatografía de permeación en gel con referencia a metacrilato de polimetilo como patrón de calibración). La determinación del peso molecular M_w puede tener lugar, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel o mediante el método de dispersión de la luz (véase, p. ej., H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, Vol. 10, página 1 y siguientes, J. Wiley, 1989).

Se prefiere un copolímero a base de 90% en peso hasta 99,5% en peso de metacrilato de metilo y 0,5% en peso a 10% en peso de acrilato de metilo. Las temperaturas de reblandecimiento Vicat VET (norma ISO 306-B50) pueden encontrarse en el intervalo de al menos 90, preferiblemente de 95 a 112ºC.

El agente modificador de la tenacidad al impacto

La matriz de polimetacrilato contiene un agente modificador de la tenacidad al impacto que puede ser un agente modificador de la tenacidad al impacto constituido por dos o tres envueltas.

Agentes modificadores de la tenacidad al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilato son suficientemente conocidos. La preparación y la estructura de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en la tenacidad al impacto se describen, p. ej., en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028.

Agente modificador de la tenacidad al impacto

En la matriz de polimetacrilato están contenidos 1% en peso a 30% en peso, preferiblemente 2% en peso a 20% en peso, de manera particularmente preferida 3% en peso a 15% en peso, en particular 5% en peso a 12% en peso de un agente modificador de la tenacidad al impacto que es una fase de elastómero a base partículas de polimerizado reticuladas. El agente modificador de la resistencia al impacto se obtiene de manera en sí conocida mediante polimerización en perlas o mediante polimerización en emulsión.

En el caso más sencillo, se trata de partículas reticuladas, obtenibles mediante polimerización en perlas, con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 150 nm, preferiblemente 20 a 100, en particular 30 a 90 nm. Éstas se componen, por norma general, de al menos 40% en peso, preferiblemente 50% en peso – 70% en peso de metacrilato de metilo, 20% en peso a 40% en peso, preferiblemente 25% en peso a 35% en peso de acrilato de butilo, así como 0,1% en peso a 2% en peso, preferiblemente 0,5% en peso a 1% en peso de un monómero reticulante, p. ej. un (met)acrilato polifuncional tal como, p. ej., metacrilato de alilo y eventualmente otros monómeros tales como, p. ej., 0% en peso a 10% en peso, preferiblemente 0,5% en peso a 5% en peso de metacrilatos de alquilo C_1-C_4 tales como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferiblemente acrilato de metilo, u otros monómeros vinílicamente polimerizables tales como, p. ej., estireno.

Agentes modificadores de la tenacidad al impacto preferidos son partículas de polimerizado que pueden presentar una estructura de núcleo-envuelta de dos o de tres capas y que se obtienen mediante polimerización en emulsión (véanse, p. ej., los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). Tamaños de partículas adecuados de estos polimerizados en emulsión deben sin embargo encontrarse, para los fines de la invención, en el intervalo de 10 – 150, preferiblemente 20 a 120 nm, de manera particularmente preferida 50 – 100 nm.

Una estructura de tres capas o bien de tres fases con un núcleo y dos envueltas puede estar constituida como sigue. Una envuelta más interna (dura) puede consistir, p. ej., esencialmente en metacrilato de metilo, pequeñas partes de comonómeros tales como, p. ej., acrilato de etilo y una parte de reticulante, p. ej., metacrilato de alilo. La envuelta media (blanda) puede estar constituida, p. ej., de acrilato de butilo y, eventualmente, estireno, mientras que la envuelta más exterior (dura) corresponde esencialmente la mayoría de las veces al polimerizado de la matriz, con lo que se consigue la compatibilidad y la buena unión a la matriz. La parte de acrilato de polibutilo en el agente modificador de la tenacidad al impacto es decisiva para el efecto de tenacidad al impacto y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20% en peso a 40% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 25% en peso a 35% en peso.

Masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en la tenacidad al impacto

En la extrusora pueden mezclarse en masa fundida el agente modificador de la tenacidad al impacto y el polimerizado de la matriz para formar masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en la tenacidad al impacto. El material extraído se corta, por norma general, primeramente para formar un granulado. Éste puede continuar elaborándose mediante extrusión o colada por inyección para formar cuerpos moldeados tales como piezas coladas por inyección.

Modificador de la tenacidad al impacto bifásico según el documento EP 0 528 196 A1

Preferiblemente, en particular para la producción de películas, pero no limitado a éstas, se utiliza un sistema, en principio conocido del documento EP 0 528 196 A1, que es un polimerizado bifásico modificado en la tenacidad al impacto a base de:

a1) 10% en peso a 95% en peso de una fase dura continua con una temperatura de transición vítrea T_{mg} superior a 70ºC, a base de

a11) 80% en peso a 100% en peso (referido a a1) de metacrilato de metilo y

a12) 0% en peso a 20% en peso de uno o varios monómeros adicionales, etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales, y

a2) 90% en peso a 5% en peso de una fase tenaz distribuida en la fase dura, con una temperatura de transición vítrea T_{mg} inferior a -10ºC, constituida por

a21) 50% en peso a 99,5% en peso de un acrilato de alquilo C_1-C_{10} (referido a a2)

a22) 0,5% en peso a 5% en peso de un monómero reticulante con dos o más radicales etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales, y

a23) eventualmente, otros monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales,

en donde al menos el 15% en peso de la fase dura a1) está enlazado covalentemente con la fase tenaz a2).

El agente modificador de la tenacidad al impacto bifásico puede generarse mediante una polimerización en emulsión bifásica en agua tal como se describe, p. ej., en el documento DE-A 38 42 796. En la primera etapa se genera la fase de tenacidad a2) que está constituida por al menos 50, preferiblemente en más de un 80% en peso de acrilatos de alquilo inferiores, de lo cual resulta una temperatura de transición vítrea T_{mg} de esta fase inferior a -10ºC. Como monómeros reticulantes a22) se emplean ésteres (met)acrílicos de dioles tales como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo tales como, por ejemplo, divinilbenceno, u otros reticulantes con dos radicales etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales tales como, p. ej., metacrilato de alilo en calidad de reticulante de injerto. Como reticulantes con tres o más grupos insaturados y polimerizables en los radicales tales como grupos alilo o grupos (met)acrilo se pueden mencionar, a modo de ejemplo, cianurato de trialilo, triacrilato y trimetacrilato de trimetilpropano, así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritrita. Otros ejemplos de ellos se indican en el documento US 4.513.118.

Los monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales mencionados bajo a23) pueden ser, por ejemplo, ácido acrílico o bien metacrílico así como sus ésteres alquílicos con 1 – 20 átomos de carbono, en la medida en que todavía no estén mencionados, pudiendo ser el radical alquilo lineal, ramificado o cíclico. Además de ello, a23) puede comprender otros comonómeros alifáticos polimerizables en los radicales que son copolimerizables con los acrilatos de alquilo a21). Sin embargo, deben excluidas partes dignas de mención de comonómeros aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno o viniltolueno, dado que éstos - ante todo en el caso de estar a la intemperie - conducen a propiedades indeseadas de la masa de moldeo A.

En el caso de la generación de la fase tenaz en la primera etapa, ha de observarse con precisión el ajuste del tamaño de las partículas y su irregularidad. En este caso, el tamaño de las partículas de la fase tenaz depende esencialmente de la concentración del emulsionante. Ventajosamente, el tamaño de las partículas puede controlarse mediante el empleo de un látex de siembra. Partículas con un tamaño medio de partícula (media ponderal) inferior a 130 nm, preferiblemente inferior a 70 nm y con una irregularidad U_{80} del tamaño de las partículas inferior a 0,5 (U_{80} se determina a partir de una consideración integral de la distribución del tamaño de partículas que se determina mediante la ultracentrífuga. Se cumple: $U_{80} = [(r_{90} – r_{10}) / r_{50}] - 1$, en donde r_{10}, r_{50}, r_{90} = radio de las partículas integral medio para el que se cumple que el 10, 50, 90% de los radios de las partículas se encuentra por debajo y que el 90, 50, 10% de los radios de las partículas se encuentra por encima de este valor), preferiblemente por debajo de 0,2 se alcanzan con concentraciones de emulsionante de 0,15 a 1,0% en peso, referido a la fase acuosa. Esto se cumple, ante todo, para emulsionantes aniónicos tales como, por ejemplo, las parafinas alcoxiladas y sulfatadas particularmente preferidas. Como iniciadores de la polimerización se emplean, p. ej., 0,01% en peso a 0,5% en peso de peroxodisulfato de metal alcalino o de amonio, referido a la fase acuosa, y la polimerización se desencadena a temperaturas de 20 a 100ºC. Preferiblemente, se utilizan sistemas redox, por ejemplo una combinación a base de 0,01% en peso a 0,05% en peso de hidroperóxido orgánico y 0,05% en peso a 0,15% en peso de hidroximetilsulfinato de sodio, a temperaturas de 20 a 80ºC.

La fase dura a1) unida covalentemente con la fase tenaz a2), al menos en un 15% en peso, presenta una temperatura de transición vítrea de menos de 70ºC y puede estar constituida exclusivamente por metacrilato de metilo. Como comonómeros a12) puede estar contenido en la fase dura hasta 20% en peso de uno o varios de otros monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables en los radicales, empleándose (met)acrilatos de alquilo, preferiblemente acrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en cantidades tales que no se rebase por debajo la temperatura de transición vítrea arriba mencionada.

La polimerización de la fase dura a1) discurre en una segunda etapa, asimismo en emulsión, utilizando los coadyuvantes habituales tal como se aplican, por ejemplo, también para la polimerización de la fase tenaz a2).

En una forma de realización preferida, la fase dura contiene absorbedores UV de bajo peso molecular y/o incorporados por polimerización, en cantidades de 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente 0,5% en peso – 5% en peso, referido a A como constituyente de los componentes comonómeros a12) en la fase dura. A modo de ejemplo para los absorbedores UV polimerizables tal como se describen, entre otros, en el documento US 4 576 870, se pueden mencionar 2-(2'-hidroxifenil)-5-metacrilamidobenzotriazol o 2-hidroxi-4-metacriloxibenzofenona. Absorbedores UV de bajo peso molecular pueden ser, por ejemplo, derivados de la 2-hidroxibenzofenona o del 2-hidroxifenilbenzotriazol o ésteres fenílicos del ácido salicílico. Por lo general, los absorbedores UV de bajo peso molecular presentan un peso molecular de menos de 2×10^3 (g/mol). Son particularmente preferidos absorbedores UV con una baja volatilidad a la temperatura de tratamiento y una capacidad de mezcladura homogénea con la fase dura a1) del polimerizado A.

Mezclas con poli(met)acrilatos como componente principal

Además, pueden utilizarse mezclas de PMMA con otros materiales sintéticos compatibles con PMMA. Como materiales sintéticos compatibles con PMMA entran en consideración, por ejemplo, materiales sintéticos de ABS o materiales sintéticos de SAN.

Las masas de moldeo de material sintético de PMMA se comercializan bajo la marca PLEXIGLAS® por Evonik Röhm GmbH.

Las masas de moldeo de material sintético de PMMA y las masas de moldeo de material sintético adicionales se colorean habitualmente mediante una tanda patrón de coloración o con una pintura líquida.

Los policarbonatos

Los policarbonatos son conocidos en el mundo científico. Los policarbonatos pueden considerarse formalmente como poliésteres a base de ácido carbónico y compuestos dihidroxi alifáticos o aromáticos. Son fácilmente accesibles mediante reacción de diglicoles o bisfenoles con fosgeno o bien diésteres del ácido carbónico mediante reacciones de policondensación o bien de transesterificación.

En este caso, se prefieren policarbonatos que se deriven de bisfenoles. A estos bisfenoles pertenecen, en particular, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano (bisfenol B), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilendifenol (bisfenol F), 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano (tetrabromobisfenol A) y 2,2-bs-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano (tetrametilbisfenol A).

Habitualmente, policarbonatos aromáticos de este tipo se preparan mediante policondensación en la superficie límite o transesterificación, exponiéndose particularidades en Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718.

En el caso de la policondensación en la superficie límite, los bisfenoles se emulsionan en forma de disolución alcalina acuosa en disolventes orgánicos inertes tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno o tetrahidrofurano, y se hacen reaccionar con fosgeno en una reacción escalonada. Como catalizadores pasan a emplearse aminas, en el caso de bisfenoles estéricamente impedidos también catalizadores de transferencia de fases. Los polímeros resultantes son solubles en los disolventes orgánicos utilizados.

En cuanto a la elección de los bisfenoles, las propiedades de los polímeros pueden variarse dentro de amplios límites. En el caso del empleo simultáneo de diferentes bisfenoles se pueden constituir, en policondensaciones de múltiples etapas, también polímeros de bloques.

Los agentes colorantes

Pueden utilizarse los siguientes grupos de agentes colorantes según la enseñanza de acuerdo con la invención:

1. Pigmentos de color orgánicos tales como, por ejemplo, colorantes diazo, ftalocianinas, perilenos, antraquinonas,

2. Colorantes solubles orgánicos tales como, por ejemplo, antrapirimidinas, quinoftalona, perinonas o colorantes monoazo tales como, por ejemplo, Thermoplastrot® 454, Macrolexgelb® G, Sandoplast® Rot G o Solvaperm® Rot G,

3. Mezcla a base de 1. y 2.,

4. Pigmentos inorgánicos (por ejemplo cromato de zinc, sulfuro de cadmio, óxido de cromo, pigmentos ultramarinos y lentejuelas de metal, además de $BaSO_4$ y TiO_2)

5. Mezcla a base de 1., 2. y 4. y

6. Negro de carbono

La cantidad de agente colorante puede oscilar entre 0,5% en peso y 50% en peso, referido a las cantidades totales del preparado de agente colorante.

El poliacrilato

Como poliacrilato se utiliza, por ejemplo, un poliacrilato que se comercializa bajo la marca EFKA® - 4550 por Ciba Specialty Chemicals. El polímero se compone esencialmente de los monómeros alfa-metilestireno, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de MPEG.

El poliacrilato modificado se emplea en forma de una disolución acuosa con un contenido en sustancia activa entre 48% en peso y 52% en peso.

La cantidad de poliacrilato puede oscilar entre 5% en peso y 50% en peso, referido a la cantidad total del preparado de agente colorante.

El poliacrilato se emplea como un agente dispersante independiente del valor del pH para la desfloculación de pigmentos en sistemas de pintura acuosos y concentrados de pigmentos.

Otros coadyuvantes

Además, al preparado de agente colorante se le pueden añadir opcionalmente todos los coadyuvantes habituales tales como, por ejemplo, agentes para impedir la putrefacción, la descomposición bacteriana, fungicidas, coadyuvantes de igualación y antiespumantes.

Para el ajuste de la viscosidad óptima de la composición de agente colorante se utiliza, por ejemplo, agua totalmente desalinizada.

La coloración de la masa de moldeo de material sintético termoplástica puede tener lugar directamente mediante la adición del preparado de agente colorante a una masa de moldeo de material sintético no coloreada, o a través de una tanda patrón.

Por una tanda patrón se entiende una formulación a base del preparado de agente colorante y una masa de moldeo de material sintético, ajustándose la concentración del preparado de agente colorante en la tanda patrón de manera que durante el empleo de la tanda patrón para colorear masas de moldeo de material sintético no coloreadas resulte el efecto de color deseado.

Ejemplos

Preparación de la masa de moldeo de material sintético termoplástica coloreada

Coloración con preparado de agente colorante

Los Ejemplos 1 a 4 se prepararon de la siguiente manera:

A partir de granulado de material sintético y preparado de agente colorante se preparó en el mezclador oscilante una mezcla que se incorporó dosificadamente en la zona de entrada de una extrusora de un husillo por medio de un embudo. Las zonas de desgasificación estaban conectadas a una bomba de vacío. A continuación de la extrusora estaba dispuesto un granulador. A partir del granulado, así obtenido, se colaron por inyección, en una segunda etapa de elaboración, probetas para la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat.

Ejemplo Comparativo 1 para una coloración con aglutinante orgánico (éster de ácido graso)

Composición:

- Agente colorante:
  0,06% en peso de Thermoplastrot® 454
  0,016% en peso de Macrolexgelb® G
- 0,3% en peso de ácido octadecanoico, presente en aprox. 70% en moles como monoésteres y diésteres de oligoetilenglicol, el 30% restante esterificado con azúcar/azúcar-alcoholes
- 99,62% en peso de masa de moldeo 8N PLEXIGLAS®

Temperatura de reblandecimiento Vicat: 106ºC

Para comparación:

Temperatura de reblandecimiento Vicat de la masa de moldeo 8N PLEXIGLAS® con 0,06% en peso de Thermoplastrot® 454 y 0,016% en peso de Macrolexgelb® G sin ácido graso C18: 107ºC

Colada por inyección en una máquina Battenfeld BA 350CD:
Tiempo de inyección: 1,76 s
Temp. de la masa: 250ºC
Temp. del cilindro: 250 a 230ºC
Temp. del útil: 68ºC
Conmutar de inyección a una presión posterior a una presión interna del molde de 560 bar
Tiempo de ciclo total: 50 s
Colada por inyección con cilindro de desgasificación abierto

Después de 30 pasadas, intensas incrustaciones en el molde y depósitos de color rojo

Ejemplo 2: Adición de aglutinante puro a base de agua sin pigmentos de color:

Composición:

- 0,32% en peso de agua dest.
- 0,17% en peso de EFKA® 4550 (poliacrilato mod. acuoso al 50%)
- 0,01% en peso de antiespumante
- 0,0006% en peso de agente antiputrefacción
- 99,5% en peso de masa de moldeo 8N PLEXIGLAS®

Colada por inyección en un dispositivo Aarburg 221: ninguna formación de incrustaciones
Tiempo de inyección: 1,5 s
Temp. de la masa: 250ºC
Temp. del cilindro: 250 a 225ºC
Temp. del útil: 68ºC
Conmutación dependiente del recorrido de inyección a una presión posterior
Tiempo de ciclo total: 30 s
Colada por inyección con cilindro de desgasificación abierto

En este ensayo no se observó aumento alguno de la temperatura de reblandecimiento Vicat, la temperatura de reblandecimiento Vicat ascendió tanto con, como sin aglutinante a 107ºC.

Ejemplo 3: Coloración con Thermoplastrot 454 en forma de una pintura líquida a base de agua:

Composición:

- 0,193% en peso de agua dest.
- 0,1% en peso de EFKA® 4550 (poliacrilato mod. acuoso al 50%)
- 0,006% en peso de antiespumante
- 0,00035% en peso de agente antiputrefacción
- 0,2% en peso de Thermoplastrot® 454
- 99,5% en peso de masa de moldeo 8N PLEXIGLAS®

Colada por inyección en una máquina Battenfeld BA 350CD: ninguna formación de incrustaciones
Tiempo de inyección: 1,77 s
Temp. de la masa: 248ºC
Temp. del cilindro: 250 a 230ºC
Temp. del útil: 68ºC
Conmutar de inyección a una presión posterior a una presión interna del molde de 565 bar
Tiempo de ciclo total: 50 s
Colada por inyección con cilindro de desgasificación abierto

En comparación con la masa de moldeo 8N PLEXIGLAS® no coloreada, la temperatura de reblandecimiento Vicat aumenta en 2,5ºC desde 106ºC a 108,5ºC

Ejemplo 4: Coloración con Paliotogelb® K2270 en forma de una pintura líquida a base de agua:

Composición:

- 0,193% en peso de agua dest.
- 0,1% en peso de EFKA® 4550 (poliacrilato mod. acuoso al 50%)
- 0,006% en peso de antiespumante
- 0,00035% en peso de agente antiputrefacción
- 0,2% en peso de Paliotogelb® K2270 (Pigmento Amarillo 183)
- 99,5% en peso de masa de moldeo 8N PLEXIGLAS®

Colada por inyección en una máquina Battenfeld BA 350CD: ninguna formación de incrustaciones
Tiempo de inyección: 1,76 s
Temp. de la masa: 250ºC
Temp. del cilindro: 250 a 230ºC
Temp. del útil: 68ºC
Conmutar de inyección a una presión posterior a una presión interna del molde de 560 bar
Tiempo de ciclo total: 50 s
Colada por inyección con cilindro de desgasificación abierto

En comparación con la masa de moldeo 8N PLEXIGLAS® no coloreada, la temperatura de reblandecimiento Vicat aumenta en 2,5ºC desde 106ºC a 108,5ºC

Las pinturas líquidas conforme al Ejemplo 5 y el Ejemplo 6 se sometieron a sacudimiento en tambor (mezclador oscilante) en cada caso en 0,5% en peso de PLEXIGLAS® 8N y se mezclaron en una extrusora de un solo husillo 30 Stork a 230ºC. En la zona de vacío abierta **no** existía vacío alguno. Durante la colada por inyección de las mezclas en un dispositivo Aarburg 221 no se manifestó incrustación en el molde alguna.
Tiempo de inyección: 1,5 s
Temp. de la masa: 250ºC
Temp. del cilindro: 250 a 225ºC
Temp. del útil: 68ºC
Conmutación dependiente del recorrido de inyección a una presión posterior
Tiempo de ciclo total: 30 s
Colada por inyección con cilindro de desgasificación abierto

La temperatura de reblandecimiento Vicat de la masa de moldeo permaneció constante en 108ºC.

Ejemplo 5:

Denominación	Cantidades (en % en peso)
EFKA® 4550	20
Agua totalmente desalinizada	38,74
Byk® 024	1,2
Sandoplast® Rot G	6,87
Blanc Fix N	31,54
Kronos® 2220 (dióxido de titanio)	1,580
Ebotec® MT 15	0,07

Ejemplo 6:

Denominación	Cantidades (en % en peso)
EFKA® 4550	20
Agua totalmente desalinizada	38,73
Byk® 024	0,6
Kronos® 2220 (dióxido de titanio)	40,0
Ebotec® MT 15	0,07

El dióxido de titanio se dispersó en un molino de tambor antes de la adición.

Los resultados demuestran que la temperatura de reblandecimiento Vicat no se reduce, sino que aumenta en parte, y que durante la colada por inyección la masa de moldeo de material sintético termoplástica coloreada con el preparado de agente colorante de acuerdo con la invención no se forman incrustaciones en los moldes de colada por inyección.

La temperatura de reblandecimiento Vicat de los polímeros se determinó conforme a la norma ISO 306.

REIVINDICACIONES

1. Preparado acuoso de agente colorante para la coloración de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, caracterizado por que contiene

- 1% en peso a 49% en peso de un poliacrilato modificado, que se compone esencialmente de alfa-metilestireno, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de MPEG, en forma de una disolución acuosa al 48% en peso hasta 52% en peso.

- 0,5% en peso a 50% en peso de una mezcla de pigmentos o de una mezcla de agentes colorantes y

- 0% en peso a 50% en peso de los coadyuvantes habituales y

- agua totalmente desalinizada, completándose las partes en peso de los componentes hasta el 100% en peso.

2. Materiales sintéticos termoplásticos, caracterizados por que están coloreados con un preparado de agente colorante según la reivindicación 1.

3. Poli(met)acrilato, caracterizado por que está coloreado con un preparado de agente colorante según la reivindicación 1.

4. Procedimiento para la coloración de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, caracterizado por que se utiliza un preparado de agente colorante según la reivindicación 1.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como material sintético termoplástico se utiliza poli(met)acrilato.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como material sintético termoplástico se utiliza un poli(met)acrilato modificado en la tenacidad al impacto.

7. Material sintético termoplástico según la reivindicación 2, caracterizado por que se trata de una masa de moldeo de material sintético termoplástica.

8. Cuerpos moldeados de material sintético, producidos mediante colada por inyección o extrusión de una masa de moldeo de material sintético termoplástica según la reivindicación 7.