

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 502**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08F 220/00** (2006.01)

**C08J 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006 E 06830801 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1963415**

54 Título: **Lámina de PMMA con estabilidad a la intemperie especialmente elevada y acción protectora frente a UV elevada**

30 Prioridad:

**23.12.2005 DE 102005062687**

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

**26.01.2016**

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)  
KIRSCHENALLEE  
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**NUMRICH, UWE;  
NEUHÄUSER, ACHIM;  
GOLDACKER, THORSTEN;  
ARNDT, THOMAS;  
LASCHITSCH, ALEXANDER;  
DICKHAUT-BAYER, GÜNTHER y  
KROHMER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 557 502 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

Lámina de PMMA con estabilidad a la intemperie especialmente elevada y acción protectora frente a UV elevada

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un cuerpo moldeado de material sintético de una o varias capas, en especial constituido por (met)acrilato de polimetilo (PMMA) o por una mezcla de PMMA y fluoruro de polivinilideno, con una estabilidad en UV especialmente elevada y una alta estabilidad a la intemperie. Este se emplea, a modo de ejemplo, como lámina de protección superficial para perfiles de ventanas de cloruro de polivinilo. La invención se refiere además a un paquete de protección UV y a la intemperie para materiales sintéticos transparentes, por ejemplo una lámina de PMMA, y los objetos equipados con la lámina de protección superficial.
- 10 Estado de la técnica
- El (met)acrilato de polimetilo presenta una estabilidad a la intemperie muy elevada, y por lo tanto es especialmente apropiado para todas las aplicaciones en zonas exteriores sometidas a intemperie. Por este motivo, las láminas de PMMA se han establecido en el mercado para el empleo como láminas de protección superficial para perfiles de ventanas de cloruro de polivinilo de color (PVC).
- 15 El perfil acabado debe aprobar un test de requisitos según la asociación de calidad RAL, que prevé, entre otros, un control de la estabilidad a la intemperie. El producto standard, que se comercializa por Röhm GmbH para este campo de aplicación, a modo de ejemplo lámina Plexiglas® incolora 99845, muestran en el ensayo continuo (Xenotest según ISO 4892-2) que si bien su estabilidad a la intemperie corresponde a los actuales requisitos, pero es aún mejorable.
- 20 Además, existe una demanda creciente de láminas de protección superficial que superen claramente los requisitos existentes en estabilidad a la intemperie de las láminas de protección superficial. Las láminas adquiribles en el mercado hasta la fecha emplean casi siempre filtros UV de tipo benzotriazol para la estabilización contra rayos UV (longitudes de onda entre 300 y 400 nm). Estos filtros UV se distribuyen, a modo de ejemplo, bajo la marca Tinuvin P (2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol)) de Ciba Specialty Chemicals Inc. De estos filtros UV se sabe que pierden significativamente su eficacia durante un intervalo de tiempo de 10 años. Las láminas de protección a la intemperie se vuelven primero lisas, después se forman microgrietas, y a continuación grietas. Sin embargo, estos filtros UV tienen también propiedades ventajosas: presentan color neutro (valor de amarilleamiento reducido), son poco volátiles (importante para la extrusión de las láminas) y económicos.
- 25
- 30 El documento JP 2005-97351 (Mitsubishi Rayon) describe una lámina de PMMA, que presenta una excelente estabilidad frente a perfumes y en los compuestos empleados en cuidado y cosmética capilar. El efecto se consigue mediante el empleo de una mezcla de filtros UV con un punto de fusión no por encima de 180° Celsius con una amina con impedimento estérico (HALS, hindered amine light stabilizer). Se encuentra en primer plano la alta estabilidad al envejecimiento de la lámina en el caso de carga térmica, y su alta estabilidad en disolventes. En este caso, la lámina está constituida por varias capas de diferentes composiciones. El filtro UV puede ser tanto un
- 35 benzotriazol, como también una triazina. La solicitud no describe ventajas respecto a la estabilidad a la intemperie.
- El documento JP-OS 2004-338222 describe una lámina de acrilato con tiempo de fluorescencia más largo. A tal efecto se emplea una lámina que está equipada con un filtro UV específico, y sobre la lámina se dispone otra lámina que está equipada con un colorante fluorescente. Como es sabido, los colorantes fluorescentes son menos estables frente a radiación UV. Como filtros UV entran en consideración benzotriazoles, triazoles y benzofenonas, o combinaciones de estos filtros. No se dieron a conocer influencias positivas sobre la estabilidad propia de PMMA o sobre pinturas no fluorescentes.
- 40
- El documento EP 1 022 311 A1 describe una lámina acrílica con alargamiento de rotura elevado bajo obtención de estabilidad a disolventes, y estabilidad mejorada contra turbidez bajo la influencia de agua caliente. El alargamiento de rotura elevado debe capacitar la lámina para ser conformable sin rotura también con radios de curvatura muy reducidos, y/o velocidades de deformación elevadas. A tal efecto se emplea una receta especial que contiene, entre otros, un componente termoplástico basado en acrilato, con una temperatura de transición vítrea igual/menor que 65°C, y un peso molecular medio entre 100000 y 300000. De esta solicitud no se pueden extraer referencias a una mejora de la estabilidad a la intemperie.
- 45
- 50 Ciba recomienda en sus documentos internos la combinación de filtros UV con compuestos HALS para la estabilización de PMMA.

Tarea

- 5 Existía la tarea de desarrollar una lámina a partir de PMMA que superara las calidades de lámina en la estabilidad a la intemperie que se encuentran en el mercado hasta la fecha, en especial se debe mejorar la estabilidad durante un intervalo de tiempo más largo (> 10 años). Se entiende por estabilidad simultáneamente la estabilidad propia de la lámina contra influencias UV y de intemperie, y la estabilidad de la acción protectora frente a UV (se debe leer, a modo de ejemplo, a partir de la estabilidad del lugar del color en el diagrama cromático de una capa de pintura cubierta con la lámina protectora).
- Además, el nuevo paquete UV debe ser lo más neutro en color posible.
  - 10 - Los componentes aislados deben formar gas en la menor medida posible durante la elaboración en la instalación de extrusión.
  - El precio total del paquete UV no debe ser demasiado elevado.
  - La migración de uno o varios componentes del paquete UV en la superficie de la lámina debe ser posible.
  - Se debe cubrir un espectro de longitudes de onda lo más amplio posible (300 nm – 400 nm).
  - La lámina no se debe enturbiar bajo la influencia de la humedad.
  - 15 - La lámina debe estar exenta de muescado blanco.
  - Se deben emplear componentes que permitan un funcionamiento económico de una instalación de extrusión.
  - La lámina debe disponer de una excelente estabilidad a la intemperie.

Solución

- 20 La tarea se soluciona mediante el cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 1.

En las reivindicaciones subordinadas pertinentes se protegen otras formas de ejecución ventajosas. Además, el cuerpo moldeado puede estar constituido por una mezcla de PMMA y materiales sintéticos fluorados, como por ejemplo fluoruro de polivinilideno (PVDF).

Puesta en práctica de la invención

- 25 Obtención de materiales sintéticos de PMMA

Los materiales sintéticos de metacrilato de polimetilo se obtienen en general mediante polimerización a través de radicales de mezclas de que contienen metacrilato de metilo. En general, estas mezclas contienen al menos un 40 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 80 % en peso, referido al peso de los monómeros, de metacrilato de metilo.

- 30 Además, estas mezclas para la obtención de metacrilatos de polimetilo pueden contener (met)acrilatos, que son copolimerizables con metacrilato de metilo. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos. Estos monómeros son conocidos en gran medida. A éstos pertenecen, entre otros, (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, 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 iso-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo; además de (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados, como por ejemplo (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo; además de (met)acrilatos de arilo, como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, pudiendo estar los restos arilo en cada caso no substituidos, o hasta substituidos cuatro veces; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxi-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, di(met)acrilatos de glicol, como (met)acrilatos de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de alcoholes etéricos, como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, como (met)acrilamida de N-(3-dimetilaminopropilo), N-(dietilfosfono)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos que

contienen azufre, como (met)acrilato de etilsulfinitilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfoniletilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfinitilmetilo, bis((met)acriloiloxietil)sulfuro; (met)acrilatos polivalentes, como tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

#### Iniciadores radicalarios

- 5 La polimerización se inicia en general con iniciadores radicalarios conocidos A los iniciadores preferentes pertenecen, entre otros, los azoiniciadores conocidos en gran medida en el mundo especializado, como AIBN y 1,1,-  
 10 azobisciclohexanocarbonitrilo, así como compuestos peroxidicos, 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 dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo,  
 15 peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-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)-3,5,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos citados anteriormente, así como mezclas de compuestos citados anteriormente con compuestos no citados, que pueden formar radicales igualmente.

#### Otros monómeros

- Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las composiciones a polimerizar pueden contener también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con metacrilato de metilo y los (met)acrilatos citados anteriormente. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, como  
 20 por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno; acrilonitrilo; ésteres vinílicos, como por ejemplo acetato de vinilo; estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como por ejemplo viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos vinílicos heterocíclicos,  
 25 como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 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 isopreniléteres; derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y dienos, como por ejemplo divinilbenceno.

En general, estos comonómeros se emplean en una cantidad de un 0 % en peso a un 60 % en peso, preferentemente de un 0 % en peso a un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0 % en peso a un 20 % en peso, referido al peso de monómeros, pudiéndose emplear los compuestos por separado o como mezcla.

#### Reguladores

- 35 El ajuste de las longitudes de cadena de polímeros se puede efectuar mediante polimerización de la mezcla de monómeros en presencia de reguladores del peso molecular, como especialmente los mercaptanos conocidos a tal efecto, como por ejemplo n-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol o tioglicolato de 2-etilhexilo, tetratioglicolato de pentaeritrita, empleándose los reguladores de peso molecular en general en cantidades de un 0,051 a un 5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros, preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 2 % en  
 40 peso, y de modo especialmente preferente en cantidades de un 0,2 a un 1 % en peso sobre la mezcla de monómeros (véase, a modo de ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XVII, página 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1, páginas 296 y siguientes, J. Wiley, New York, 1978).

- 45 Material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto

El material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto está constituido por un 1 a un 50 % en peso de modificadores de tenacidad al impacto, referido a la cantidad de polímero de matriz. Las partículas de elastómero distribuidas en la matriz de poli(met)acrilato presentan un número con una fase de elastómero y una fase dura unida a la misma.

- 50 El material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto (sz-PMMA) está constituido por una fracción de polímero de matriz y una fracción de agentes de modificación de tenacidad al impacto distribuida en la matriz, a base de poli(met)acrilatos reticulados.

El polímero de matriz está constituido a) por un 50 % en peso a un 99,9 % en peso de unidades de metacrilato de metilo polimerizadas a través de radicales, b) un 0,1 % en peso a un 50 % en peso de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> acrilato, y un 0 % en peso a un 10 % en peso de monómeros copolimerizables con monómeros a) y b). Cuanto más elevado es el peso molecular de los polímeros de matriz, tanto mayor es la estabilidad a la intemperie de la lámina de protección UV.

5 El peso molecular Mw (media ponderal) de la matriz se sitúa en el intervalo de 80000 g/mol a 180000 g/mol, en especial en 100000 g/mol a 180000 g/mol (determinación de Mw por medio de cromatografía de permeación en gel bajo referencia a metacrilato de polimetilo como patrón de calibrado). Se consiguen estabilidades a la intemperie especialmente buenas por medio de láminas cuyo polímero de matriz presenta un peso molecular medio Mw (media ponderal) de 108.000 g/mol a 180000 g/mol. La determinación del peso molecular M se puede efectuar, a modo de  
10 ejemplo, por medio de cromatografía de permeación en gel o por medio de métodos de luz dispersa (véase, por ejemplo, H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, vol 10, páginas 1 y siguientes, J. Wiley, 1989).

Es preferente un copolímero constituido por un 85 % en peso a un 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y un 0,5 % en peso a un 15 % en peso de (met)acrilatos de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> alquilo, o un copolímero constituido por un 90 % en peso  
15 a un 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y un 0,5 % en peso a un 10 % en peso de acrilato de metilo. Las temperaturas de reblandecimiento Vicat VET (ISO 306-B50) se pueden situar en el intervalo de al menos 90°C, preferentemente de 95°C a 112°C.

En la extrusora se pueden mezclar el agente de modificación de tenacidad al impacto y el polímero de matriz para dar masas de moldeo de polimetacrilato modificadas en tenacidad al impacto en la fusión. Por regla general, el  
20 material descargado se corta en primer lugar para dar un granulado. Este se puede elaborar adicionalmente mediante extrusión o moldeo por inyección para dar cuerpos moldeados, como placas, láminas o piezas moldeadas por inyección.

El agente de modificación de la tenacidad al impacto

La matriz de polimetacrilato contiene un agente de modificación a la tenacidad al impacto, que puede ser, por  
25 ejemplo, un agente de modificación a la tenacidad al impacto constituido en dos o tres capas, preferentemente se emplean agentes de modificación a la tenacidad al impacto de dos capas.

Los modificadores de la tenacidad al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilato son bastante conocidos. Por ejemplo en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028, se describen obtención y estructura de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas a la tenacidad al impacto.

30 En la matriz de polimetacrilato está contenido un 1 % en peso a un 35 % en peso, preferentemente un 2 % en peso a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 3 % en peso a un 15 % en peso, en especial un 5 a un 12 % en peso de un agente de modificación de tenacidad al impacto, que es una fase elastómera constituida por partículas de polímero reticuladas.

En otra forma de ejecución, en la matriz de polimetacrilato puede estar contenido también un 1 % en peso a un 50 %  
35 en peso, preferentemente un 2 % en peso a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 3 % en peso a un 35 % en peso, en especial un 5 % en peso a un 30 % en peso de un agente de modificación de la tenacidad al impacto, que es una fase elastómera constituida por partículas de polímero reticuladas. El agente de modificación de la tenacidad al impacto se obtiene de modo conocido en sí mediante polimerización en perlas o mediante polimerización en emulsión.

40 En el más sencillo de los casos se trata de partículas reticuladas, obtenibles por medio de polimerización en perlas, con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 nm a 150 nm, preferentemente 20 nm a 100 nm, en especial 30 nm a 90 nm. Estas están constituidas generalmente por al menos un 40 % en peso, preferentemente un 50 % en peso a un 70 % en peso de metacrilato de metilo, un 20 % en peso a un 40 % en peso, preferentemente un 25 % en peso a un 35 % en peso de acrilato de butilo, así como un 0,1 a un 2 % en peso, preferentemente un 0,5 % en peso  
45 a un 1 % en peso de un monómero reticulante, por ejemplo un (met)acrilato polifuncional, como por ejemplo metacrilato de alilo, y en caso dado otros monómeros, como por ejemplo un 0 % en peso a un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 % en peso a un 5 % en peso, de metacrilatos de alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> átomos de carbono, como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferentemente acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables vinílicamente, como por ejemplo estireno.

50 Los agentes de modificación de la tenacidad al impacto preferentes son partículas de polímero, que pueden presentar una estructura núcleo-cubierta de dos o tres capas, y se obtienen mediante polimerización en emulsión (véase, por ejemplo, los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). No

obstante, para los fines de la invención, los tamaños de partícula apropiados de estos polímeros en emulsión se deben situar en el intervalo de 10 nm a 150 nm, preferentemente 20 nm a 120 nm, de modo especialmente preferente 50 nm a 100 nm.

5 Una estructura de tres capas, o bien trifásica, con un núcleo y dos envolturas, se puede crear como sigue. Una capa más interna (dura) puede estar constituida esencialmente, por ejemplo, por metacrilato de metilo, fracciones reducidas de comonómeros, como por ejemplo acrilato de etilo y una fracción de reticulante, por ejemplo metacrilato de alilo. La capa central (blanda) puede estar constituida, por ejemplo, por acrilato de butilo, y en caso dado estireno, mientras que la capa más externa (dura), en la mayor parte de los casos, corresponde esencialmente al polímero de matriz, debido a lo cual se ocasiona la compatibilidad y la buena unión a la matriz. La fracción de acrilato de polibutilo en agente de modificación a la tenacidad al impacto es decisiva para la acción de tenacidad al impacto, y se sitúa preferentemente en el intervalo de un 20 % en peso a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de un 25 % en peso a un 35 % en peso.

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

15 Preferentemente, en especial para la obtención de láminas, pero no limitándose a ésta, se emplea en principio un sistema conocido por el documento EP 0 528 196 A1, que es un polímero bifásico, modificado a la tenacidad al impacto, constituido por:

a1) un 10 % en peso a un 95 % en peso de una fase dura cohesiva con una temperatura de transición vítrea  $T_{mg}$  superior a 70°C, constituida por

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

20 a12) un 0 % en peso a un 20 % en peso de uno o varios monómeros con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, y

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

25 a21) un 50 % en peso a un 99,5 % en peso de un acrilato de alquilo con  $C_1$  a  $C_{10}$  átomos de carbono (referido a a2),

a22) un 0,5 % en peso a un 5 % en peso de un monómero reticulante con dos o más restos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, y

a23) en caso dado otros monómeros con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales,

estando unido al menos un 15 % en peso de la fase dura a1) con la fase tenaz a2) mediante enlace covalente.

30 El agente de modificación de la tenacidad al impacto bifásico se puede generar por medio de una polimerización en emulsión de dos etapas en agua, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 38 42 796. En la primera etapa se genera la fase tenaz a2), que está constituida en al menos un 50 % en peso, preferentemente en más de un 80 % en peso por acrilatos de alquilo inferiores, de lo que resulta una temperatura de transición vítrea  $T_{mg}$  de esta fase inferior a -10°C. Como monómeros reticulantes a22) se emplean (met)acrilatos de dioles, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo, como por ejemplo divinilbenceno, u otros reticulantes con dos restos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, como por ejemplo metacrilato de alilo como reticulante de injerto. Como reticulante con tres o más grupos insaturados polimerizables a través de radicales, como grupos alilo o o grupos (met)acrilo, cítense, a modo de ejemplo, cianurato de trialilo, triacrilato y trimetacrilato de trimetilolpropano, así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol. En el documento US 4 513 118 se indican otros ejemplos a tal efecto.

45 Los monómeros con insaturación etilénica polimerizables a través de radicales, citados en a23), pueden ser, a modo de ejemplo, ácido acrílico, o bien metacrílico, así como sus ésteres de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, en tanto no se hayan citado aún, pudiendo ser el resto alquilo lineal, ramificado o cíclico. Por lo demás, a23) puede contener otros comonómeros alifáticos polimerizables a través de radicales, que son copolimerizables con los acrilatos de alquilo a21). No obstante, se deben excluir fracciones mencionables de comonómeros aromáticos, como estireno, alfa-metilestireno o viniltolueno, ya que – sobre todo a la intemperie – conducen a propiedades no deseadas de la masa de moldeo.

En la generación de la pasta dentífrica en la primera etapa se debe observar exactamente el ajuste del tamaño de partícula y su heterogeneidad. En este caso, el tamaño de partícula de la fase tenaz depende esencialmente de la concentración de emulsionante. El tamaño de partícula se puede controlar ventajosamente mediante el empleo de un látex de germinación. Partículas con un tamaño medio de partícula (media ponderal) por debajo de 130 nm, preferentemente por debajo de 70 nm, y con una heterogeneidad  $U_{80}$  de tamaños de partícula por debajo de 0,5, ( $U_{80}$  se calcula a partir de una consideración integral de la distribución de tamaños de partícula, que se determina por ultracentrifuga, es válido:  $U_{80} = [(r_{90} - r_{10})/r_{50}] - 1$ , siendo  $r_{10}$ ,  $r_{50}$ ,  $r_{90}$  = radio de partícula medio integral para el que es válido que un 10, 50, 90 % de los radios de partícula se sitúan por debajo, y un 90, 50, 10 % de los radios de partícula se sitúan por encima de este valor) preferentemente por debajo de 0,2, se consiguen con concentraciones de emulsionante de un 0,15 a un 1,0 % en peso, referido a la fase acuosa. Esto es válido sobre todo para emulsionantes aniónicos, como por ejemplo las parafinas alcoxiladas y sulfatadas especialmente preferentes. Como iniciadores de polimerización se emplean, por ejemplo, un 0,01 a un 0,5 % en peso de peroxodisulfato alcalino o amónico, referido a la fase acuosa, y la polimerización se desencadena a temperaturas de 20 a 100°C. Preferentemente se emplean sistemas redox, a modo de ejemplo una combinación de un 0,01 % en peso a un 0,05 % en peso de hidroperóxido orgánico, y un 0,05 a un 0,15 % en peso de hidroximetilsulfonato sódico, a temperaturas de 20 a 80°C.

La fase dura a1) unida mediante enlace covalente a la fase tenaz a2) al menos en un 15 % en peso, presenta una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C, y puede estar constituida exclusivamente por metacrilato de metilo. Como comonomeros a12) puede estar contenido hasta un 20 % en peso de uno o varios monómeros con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, en la fase dura, empleándose (met)acrilatos de alquilo, preferentemente acrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en cantidades tales que no se sobrepasa la temperatura de transición vítrea citada anteriormente.

La polimerización de la fase dura a1) se desarrolla en una segunda etapa, igualmente en emulsión bajo empleo de los agentes auxiliares habituales, como se aplican, a modo de ejemplo, también para la polimerización de la fase tenaz a2).

El paquete de estabilizadores (agente protectores contra la luz)

Los agentes protectores contra la luz son bastante conocidos, y se describen detalladamente, a modo de ejemplo, en Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, editorial Hanser, 5ª edición, 2001, páginas 141 y siguientes. Se debe entender por agentes protectores contra la luz filtros UV, estabilizadores UV y capturadores de radicales.

Los filtros UV pueden proceder, a modo de ejemplo, del grupo de benzofenonas substituidas, salicilatos, cinamatos, oxalanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas o benciliden-malonato.

El grupo de aminas con impedimento estérico (Hindered Amine Light Stabilizer, HALS) constituye el representante más conocido de estabilizadores UV/capturadores de radicales .

El paquete de estabilizadores según la invención está constituido por los siguientes componentes:

- componente A: un filtro UV de tipo benzotriazol,
- componente B: un filtro UV de tipo triazina,
- componente C: un filtro UV (compuesto HALS).

Los componentes aislados se pueden emplear como sustancia aislada o en mezclas.

Filtros UV incorporables por polimerización

Los monómeros típicos de esta clase contienen grupos con una alta absorción en el intervalo de longitudes de onda de 290 a 370 nm. Son preferentes monómeros cuya absorción UV en forma de una capa de 5 mm de grosor de una disolución en cloroformo (calidad espectroscópica), a una concentración de un 0,002 % en peso, asciende al menos a un 10 %. Son apropiados, por ejemplo, derivados de 2-hidroxiacetofenona, de hidroxiacetofenona, de ciano-β, β-difenilo, de hidroxibenzoato, de oxanilida, de para-aminobenzoato o de compuesto de 6,8-dialquil-4-oxo-5-cromanilo. Como grupos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, estos monómeros contienen preferentemente grupos acrílico, metacrílico, alilo o vinilo.

Son ejemplos de monómeros apropiados: 1-metacrilato de 2-(ciano-β,β-difenilacrililoilo)etilo, 2-(2'-hidroxi-3'-metacrilamidometil-5'-octilfenil)-benzotriazol, 2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-metacrililoilo)propoxibenzofenona, 2-(alfa-ciano-β,β-difenilacrililoilo)etil-2-metacrilamida, 2-hidroxi-4-metacrililoiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-acrililoiloxietiloxibenzofenona, diamida de ácido N-(4-metacrililoilfenil)-N'-(2-etilfenil)-oxálico, 4-etil-alfa-ciano-β-fenilcinamato de vinilo, 2-(2-hidroxi-5-vinilfenil)-2-benzotriazol.

La fracción de monómeros que absorben en UV en el metacrilato de polimetilo se puede seleccionar ventajosamente tan elevada que la capa laminar absorbe al menos un 98 % de radiación UV incidente de una longitud de onda de 290 a 370 nm. La concentración necesaria a tal efecto depende del grosor de capa y de la eficacia del monómero. Por regla general se sitúa entre un 0,1 % en peso y un 2 % en peso, referido al peso de monómeros, que se emplean para la obtención de (met)acrilatos de polimetilo.

Los filtros UV incorporables por polimerización tienen el inconveniente de no migrar. En el transcurso de la exposición a la intemperie, la capa superior, expuesta a luz UV y a condiciones climáticas, se empobrece en filtros UV, mediante la inmovilización de la molécula como componente del polímero, pero no puede difundir adicionalmente filtro UV no consumido, la capa se suministra sin protección frente a los ataques de la radiación UV y de las condiciones climáticas.

Por el contrario, el empleo de filtros UV no incorporados por polimerización posibilita la migración subsiguiente de filtro UV a la superficie. No obstante, simultáneamente se desearía evitar que el filtro UV, apto para migración, se evaporara del cuerpo moldeado de material sintético durante la elaboración, como por ejemplo en el proceso de extrusión. Por lo tanto, en este caso es preferente el empleo de agentes protectores contra la luz poco volátiles. El líquido se puede determinar a través de la pérdida de peso en TGA según DIN ISO 11358. En este caso son preferentes agentes protectores contra la luz, que presentan, en esta medida en la sustancia pura y a una velocidad de calefacción de 20°C/min en aire, una pérdida de peso de un 2 % a una temperatura mayor que 240°C, preferentemente mayor que 270°C, y de modo especialmente preferente mayor que 300°C.

Componente A: filtro UV de tipo benzotriazol

Como filtro UV de tipo benzotriazol se pueden emplear, a modo de ejemplo, 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-di-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenil]-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-t-amilfenil)-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-butilfenil)-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-sec-butil-5-t-butilfenil)-benzotriazol und 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-benzotriazol, fenol, 2,2'-metilendis[6-(2h-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3,-tetrametilbutilo)].

Los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 10 % en peso, preferentemente en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 6 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre un 0,5 % en peso y un 4 % en peso, referido al peso de los monómeros que se emplean para la obtención de (met)acrilatos de polimetilo. También se pueden emplear mezclas de diferentes filtros UV de tipo benzotriazol.

Componente B: filtro UV de tipo triazina

Además, también se pueden emplear en mezcla triazinas, como por ejemplo el 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-hexiloxi-fenol, como estabilizadores UV.

Las triazinas se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso, preferentemente en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 3 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en cantidades entre un 0,5 % en peso y un 2 % en peso, referido al peso de monómeros que se emplean para la obtención de (met)acrilatos de polimetilo. También se pueden emplear mezclas de diferentes triazinas.

Componente C: estabilizadores UV

Como ejemplo de capturadores de radicales/estabilizadores UV citense en este caso aminas con impedimento estérico, que son conocidas bajo el nombre HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). Se pueden emplear para la inhibición de procesos de envejecimiento en esmaltes y materiales sintéticos, sobre todo en materiales sintéticos de poliolefina (Kunststoffe, 74 (1984) 10, páginas 620 a 623; Farbe + Lack, año 96, 9/1990, páginas 689 a 693). El grupo tetrametilpiperidina contenido en los compuestos HALS es responsable de la acción de estabilización de los mismos. Esta clase de compuestos puede estar no substituido en el nitrógeno de piperidina, así como substituido con grupos alquilo o acilo. Las aminas con impedimento estérico no absorben en el intervalo UV. Capturan radicales formados, para lo que no son aptos los filtros UV a su vez. Son ejemplos de compuestos HALS de acción estabilizadora, que se pueden emplear también como mezclas: sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 8-

acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-diona, succinato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), poli-(N-β-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidin-succinato) o sebacato de bis-(N-metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).

- 5 Los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso, preferentemente en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 3 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en cantidades entre un 0,2 y un 2 % en peso, referido al peso de los monómeros, que se emplean para la obtención de (met)acrilatos de polimetilo. También se pueden emplear mezclas de diferentes compuestos HALS.

Como co-estabilizadores adicionales se pueden emplear además los compuestos HALS ya descritos, disulfitos, como por ejemplo disulfito sódico, además de fenoles y fosfitos con impedimento estérico.

10 Otros áridos

Otros áridos, que se pueden añadir al cuerpo moldeado de material sintético, pueden ser, a modo de ejemplo, agentes de mateado, pigmentos, colorantes, modificadores de adherencia, o también otros polímeros.

Obtención de cuerpos moldeados de material sintético

- 15 La obtención de la lámina de una o varias capas se efectúa mediante métodos conocidos en sí, como por ejemplo la extrusión a través de una tobera de ranura ancha, como en la extrusión de láminas planas, la extrusión de láminas de soplado, o mediante colada en disolución. También se pueden obtener cuerpos moldeados de material sintético de varias capas, a modo de ejemplo, mediante coextrusión, forrado, mediante revestimiento por extrusión, o mediante laminación.

En caso dado, el cuerpo moldeado de material sintético se puede realizar también en varias capas.

20 **Ejemplos**

Composición de los ejemplos

Ejemplo 1

Se emplea una lámina de PMMA con un grosor de 56 µm, constituida por

- 25 a) un 89,8 % en masa de un polímero procedente de un modificador de tenacidad al impacto bifásico según el documento EP 0 528 196 con una composición de

59,9	% en masa	MMA
37,1	% en masa	Acrilato de butilo
0,36	% en masa	Acrilato de etilo
0,66	% en masa	Metacrilato de aliilo
1,95	% en masa	Metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo, un filtro UV incorporable por polimerización
0,53	% en masa	Dodecilmercaptano, referido a los anteriores monómeros

b) 10 % en masa de PLEXIGLAS® 7H, obtenible en Röhm GmbH,

c) 0,2 % en masa de Tinuvin 360 (filtro UV a base de benzotriazol de la firma Ciba SC),

y se extrusiona esta mezcla por medio de procedimientos habituales para dar una lámina.

## ES 2 557 502 T3

La hoja se lamina entonces sobre una lámina decorativa de PVC (decoración de madera marrón), a continuación se aplica sobre un soporte de material sintético y se somete a ensayo.

Composición de los demás ejemplos

Ejemplo 2

- 5 Ejemplo 1, menos un 1,95 % en masa de metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo en polímero + 2,3 % en masa, referido a la lámina según ejemplo 1, de Tinuvin® 360. Las cantidades de monómero del ejemplo 1 se deben adaptar correspondientemente.

Ejemplo 3

- 10 Ejemplo 1, menos un 1,95 % en masa de metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo + 2,3 % en masa, referido a la lámina según ejemplo 1, de Tinuvin® 360 + 0,4 % en masa de Chimassorb 119 (HALS de la firma Ciba SC). Las cantidades de monómero del ejemplo 1 se deben adaptar correspondientemente.

Ejemplo 4

- 15 Ejemplo 1, menos un 1,95 % en masa de metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo + 0,75 % en masa de CGX-UVA 006 (filtro UV de la firma Ciba SC a base de triazina), referido a la lámina según ejemplo 1 + 0,8 % en masa de Tinuvin® 360. Las cantidades de monómero del ejemplo 1 se deben adaptar correspondientemente.

Ejemplo 5

- 20 Ejemplo 1, menos un 1,95 % en masa de metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo + 0,75 % en masa de CGX-UVA 006, referido a la lámina según ejemplo 1 + 0,4 % en masa de Chimassorb 119 + 0,8 % en masa de Tinuvin® 360. Las cantidades de monómero del ejemplo 1 se deben adaptar correspondientemente.

Ejemplo 6

- 25 Ejemplo 1, menos un 1,95 % en masa de metacrilato de 3-(2-benzotriazolil)2-hidroxi-5-terc-octilbencilo + 0,6 % en masa de CGX-UVA 006, referido a la lámina según ejemplo 1 + 0,4 % en masa de Chimassorb 119 + 1,1 % en masa de Tinuvin® 360. Las cantidades de monómero del ejemplo 1 se deben adaptar correspondientemente.

Ejemplo 7

- 30 Lámina adquirible comercialmente, fabricante: Cova.

Ejemplo 8

Lámina análoga a la del ejemplo 1, laminándose la hoja sobre una lámina decorativa de PVC roja, aplicándose a continuación sobre un soporte de material sintético, y sometiéndose a ensayo.

Ejemplo 9

- 35 Lámina análoga a la del ejemplo 3, laminándose la hoja sobre una lámina decorativa de PVC roja, aplicándose a continuación sobre un soporte de material sintético, y sometiéndose a ensayo.

Ejemplo 10

Lámina análoga a la del ejemplo 5, laminándose la hoja sobre una lámina decorativa de PVC roja, aplicándose a continuación sobre un soporte de material sintético, y sometiéndose a ensayo.

- Las láminas obtenidas se expusieron a la intemperie en Xenotest según ISO 4892-2. La intensidad de radiación ascendía a 180 w/m<sup>2</sup>, entre 300 y 400 nm de longitud de onda.

Ejemplo 11

Lámina análoga a la del ejemplo 3, el contenido en acrilato de butilo en la fase que forma la matriz asciende a un 8 % en masa.

Ejemplo 12

5 Como el ejemplo 11 con la siguiente diferencia: el contenido en regulador total asciende a un 0,39 % en masa de dodecilmercaptano, referido a los monómeros empleados.

Resultado

10 Tras 4000 h de exposición a la intemperie en aparato de exposición a la intemperie rápida Alpha High Energy de la firma Atlas, por medio de valoración óptica de la muestra por una ronda de expertos se determinaron los siguientes resultados respecto a acción protectora (por ejemplo modificación de color) para el sustrato situado por debajo (decoración de madera): el ejemplo 12 muestra ventajas significativas frente al ejemplo 11. Ambos ejemplos muestran una ligera formación de grietas en la capa de PMMA.

Ejemplo 13

Como el ejemplo 12 con la siguiente diferencia: la fracción de acrilato de butilo en la fase que forma la matriz asciende a un 12 % en masa.

15 Tras 4000 h de exposición a la intemperie en aparato de exposición a la intemperie rápida Alpha High Energy de la firma Atlas, por medio de valoración óptica de la muestra por una ronda de expertos se determinaron los siguientes resultados respecto a acción protectora (por ejemplo modificación de color) para el sustrato situado por debajo (decoración de madera): el ejemplo 13 muestra un comportamiento equivalente al ejemplo 12. En el ejemplo 13 no se presenta formación de grietas en la capa de PMMA.

20

Ejemplo	Modificación de color (valoración visual tras 4.000 h)	Grado de mateado (valoración visual tras 4.000 h)	Modificación de color (valoración visual tras 5.333 h)	Grado de mateado (valoración visual tras 5.333 h)
<u>1:</u>	-	-	--	--
<u>2:</u>	o	o	- a --	-
<u>3:</u>	o	++	o	+
<u>4:</u>	o	++	o	+
<u>5:</u>	+	++	+	++
<u>6:</u>	+	++	+	+ a ++
<u>7:</u>	-	o	--	--
<u>8:</u>	-	-	--	--
<u>9:</u>	o	++	o	+
<u>10:</u>	++	++	++	++

++ = sin modificación visible  
 + = solo visible una modificación muy leve  
 o = solo visible una modificación leve  
 - = visible una clara modificación  
 -- = modificación muy clara

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Cuerpo moldeado de material sintético constituido por
- a. un material sintético transparente, y
  - b. una mezcla de estabilizadores UV y filtros UV,
- 5 caracterizado porque el material sintético transparente es un poli(met)acrilato que presenta la siguiente composición:
- c. 50 % en peso a un 99,9 % en peso de metacrilato de metilo,
  - d. un 0,1 % en peso a un 50 % en peso de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-acrilato,
  - e. un 0 % en peso a un 10 % en peso con los monómeros a. y b. monómeros copolimerizables,
- y porque la matriz presenta un peso molecular medio de 80 000 g/mol a 180 000 g/mol.
- 10 2.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta acabado tenaz al impacto.
- 3.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de modificador de tenacidad al impacto está constituida por un 1 % en peso a un 50 % en peso, referido a la cantidad de polímero de matriz.
- 15 4.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:
- los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 10 % en peso,
  - los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso, y
  - los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso.
- 20 5.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:
- los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 6 % en peso,
  - los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 3 % en peso, y
  - los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 3 % en peso.
- 25 6.- Empleo de cuerpos moldeados de material sintético según la reivindicación 1 para el revestimiento de cuerpos moldeados de material sintético, caracterizado por que la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:
- los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,5 % en peso y un 4 % en peso,
  - los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,5 % en peso y un 3 % en peso, y
- 30 los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 2 % en peso.
- 7.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 2, caracterizado por que la cantidad de modificador de tenacidad al impacto está constituida por un 1 % en peso a un 50 % en peso, referido a la cantidad de polímero de matriz.
- 35 8.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:

## ES 2 557 502 T3

los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 10 % en peso,

los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso, y

los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,0 % en peso y un 5 % en peso.

5 9.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:

los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 6 % en peso,

los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 3 % en peso, y

los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,1 % en peso y un 3 % en peso.

10 10.- Cuerpo moldeado de material sintético según la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de estabilizadores UV y filtros UV se compone de las siguientes sustancias:

los filtros UV de tipo benzotriazol se emplean en cantidades entre un 0,5 % en peso y un 4 % en peso,

los filtros UV de tipo triazina se emplean en cantidades entre un 0,5 % en peso y un 3 % en peso, y

los compuestos HALS se emplean en cantidades entre un 0,2 % en peso y un 2 % en peso.