

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 434**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2014 PCT/EP2014/055489**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2014 E 14711249 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2978785**

54 Título: **PMMA resistente al impacto con propiedades ópticas mejoradas**

30 Prioridad:

25.03.2013 EP 13160867

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HÖSS, WERNER;
KHRENOV, VICTOR;
MÜLLER, REINER;
DÖSSEL, LUKAS FRIEDRICH y
STÖRKLE, DOMINIC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 434 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

PMMA resistente al impacto con propiedades ópticas mejoradas

5 La invención se refiere a una masa de moldeo resistente al impacto, en particular PMMA resistente al impacto con propiedades ópticas mejoradas a temperaturas elevadas, a artículos moldeados obtenibles a partir de la misma, así como al uso de la masa de moldeo y de los artículos moldeados.

10 Es ya conocido desde hace tiempo que la resistencia al impacto de masas de moldeo, en particular de masas de moldeo de poli(met)acrilato puede mejorarse añadiendo a la masa de moldeo una cantidad adecuada de los denominados modificadores de la resistencia al impacto. En este caso, se ha impuesto en la técnica el empleo de agentes modificadores de la resistencia al impacto producidos mediante polimerización en emulsión, las denominadas partículas de núcleo-envolvente y/o partículas de núcleo-envolvente-envolvente. Éstas presentan, por lo general, una fase elastómera, representando, en el caso de una estructura de núcleo-envolvente, la mayoría de las veces el núcleo y, en el caso de una estructura de núcleo-envolvente-envolvente, la mayoría de las veces la primera envolvente injertada sobre el núcleo la fase elastómera.

15 Por ejemplo, la patente de EE.UU. US 3 793 402 da a conocer masas de molde resistentes al impacto, en particular a base de poli(met)acrilato que presentan 90 a 4% en peso de una partícula de núcleo-envolvente-envolvente de varias fases con un núcleo duro, una primera envolvente elastómera y una segunda envolvente dura. Componentes principales típicos del núcleo y de la segunda envolvente son metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular metacrilato de metilo. La primera envolvente está constituida esencialmente por butadieno, butadienos sustituidos y/o acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo. Sin embargo, también puede contener 0 a 49,9% en peso, en particular 0,5 a 30% en peso de unidades de monómeros copolimerizables tales como, por ejemplo, unidades de monómeros monoetilénicamente insaturados, copolimerizables. En este caso, conforme al documento US 3 793 402 es muy particularmente ventajosa la presencia de 10 a 25% en peso de unidades monómeras monoetilénicamente insaturadas y copolimerizables, en particular de estireno.

25 La producción de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente tiene lugar mediante polimerización en emulsión en varias etapas, empleándose iniciadores térmicos tales como persulfatos o sistemas de iniciador redox. En este caso, la polimerización ha de tener lugar a una temperatura en el intervalo de 0 a 125°C, en particular en el intervalo de 30 a 95°C.

30 De manera similar, la solicitud de patente alemana DE 41 21 652 A1 describe modificadores de la resistencia al impacto para materiales sintéticos termoplásticos tales como poli(metacrilato de metilo), consistente en al menos un producto de polimerización en emulsión trifásico, que contiene

A) un núcleo duro a base de un homo- o co-producto de polimerización reticulado de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables en los radicales;

35 B) una fase de elastómero creada en presencia del material del núcleo, con una temperatura de transición vítrea no superior a 10°C, que está constituida por

a) un éster alquílico del ácido acrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo;

b) al menos un comonomero reticulante con dos o más dobles enlaces polimerizables en la molécula;

c) acrilato o metacrilato de arilalquilo;

40 d) una fase dura creada en presencia de la fase elastómera a base de un homo- o co-producto de polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables en los radicales, con una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C.

Una masa de moldeo indicada a modo de ejemplo en este documento (Ejemplo 3) presenta una resistencia al impacto por entalladura Izod a temperatura ambiente de 6,2 kJ/m², a -10°C de 4,78 kJ/m² y a -20°C de 3,7 kJ/m². La temperatura de reblandecimiento Vicat de la masa de moldeo asciende en este caso a 97°C.

45 La producción de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente tiene lugar asimismo mediante polimerización en emulsión multi-etapa, empleándose como iniciador peroxodisulfato de metal alcalino o de amonio y llevándose a cabo la polimerización a una temperatura en el intervalo de 20 a 100°C, por ejemplo a 50°C.

La solicitud de patente alemana DE 41 36 993 A1 da a conocer masas de moldeo modificadas en la resistencia al impacto que contienen 10 a 96% en peso de un producto de polimerización a base de poli(metacrilato de metilo) y 4

- 5 a 90% en peso de una partícula de núcleo-envolvente-envolvente multi-etapa, empleándose para la producción del núcleo y de la segunda envolvente en cada caso una mezcla de monómeros que contiene esencialmente metacrilato de metilo. La mezcla de monómeros para la primera envolvente comprende 60 a 89,99% en peso de éster alquílico del ácido acrílico con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y/o acrilatos de cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono en el radical cicloalquilo y 10 a 39,99% en peso de éster fenil-alquílico del ácido acrílico con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, así como, eventualmente, otros componentes. El diámetro medio de partículas de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente se encuentra en el intervalo de 50 a 1000 nm, en particular en el intervalo de 150 a 400 nm.
- 10 Conforme a este documento, las partículas de núcleo-envolvente-envolvente se obtienen mediante un procedimiento de látex de siembra multi-etapa en el que se emplean peroxodisulfatos de amonio o de metales alcalinos tales como peroxodisulfato de potasio o
- sistemas de combinación de iniciadores como iniciadores de la polimerización, debiendo encontrarse la temperatura de polimerización en el caso de los peroxodisulfatos de amonio y de metales alcalinos térmicos a activar en 50 a 100°C.
- 15 La patente europea EP 0 828 772 B1 describe la modificación de la resistencia al impacto de poli(met)acrilatos mediante partículas de núcleo-envolvente o bien partículas de núcleo-envolvente-envolvente multi-etapa que se componen de un núcleo, una primera envolvente y, eventualmente, una segunda envolvente, y que están libres de compuestos vinílicamente insaturados con al menos dos dobles enlaces reactivos iguales. En este caso, el núcleo contiene un primer polímero (met)acrílico. La primera envolvente presenta un polímero con una temperatura de transición vítrea baja que comprende 0 a 25% en peso, en particular 5 a 26% en peso de un monómero estirénico y 75 a 100% en peso de un monómero (met)acrílico que forma un homopolímero con una temperatura de transición vítrea entre -75 y -5°C. La segunda envolvente eventualmente presente contiene un segundo polímero (met)acrílico que debe corresponder al primer polímero (met)acrílico o ser distinto del mismo. El diámetro total de las partículas de núcleo-envolvente o bien partículas de núcleo-envolvente-envolvente se encuentra en el intervalo de 250 a 320
- 20 nm.
- 25 La producción de las partículas de núcleo-envolvente o bien las partículas de núcleo-envolvente-envolvente tiene lugar de nuevo mediante polimerización en emulsión multi-etapa a 80°C, empleándose como iniciador un persulfato de potasio.
- 30 La solicitud de patente alemana DE 100 27 402 A1 describe un producto de polimerización en emulsión en forma de partículas multi-fase con un tamaño de partículas medio de 50 a 1000 nm, a base de
- a1. 1 a 99% en peso de una primera fase A1 en forma de partículas con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C,
- a2. 1 a 99% en peso de una segunda fase A2 a base de los monómeros A21, A22, A23, cuya cantidad total resulta en 100% en moles, referida a A2,
- 35 a21. 1 a 99% en moles de unidades de un monómero vinil-aromático como componente A21 y
- a22. 0 a 60% en moles de unidades de un monómero etilénicamente insaturado como componente A22,
- a23. 1 a 50% en moles de SO₂ como componente A23,
- a3. 0 a 80% en peso de una tercera fase con una temperatura de transición vítrea mayor que 0°C como componente A3,
- 40 proporcionando la cantidad total de los componentes, A1, A2 y A3 100% en peso.
- El documento DE 100 27 402 A1 informa que los modificadores de la resistencia al impacto resultantes se distinguen por un color propio particularmente claro. No se aborda el comportamiento frente a la turbidez.
- 45 La solicitud de patente internacional WO 2004/056893 describe procedimientos eficientes para la producción de partículas de núcleo-envolvente o bien partículas de núcleo-envolvente-envolvente. Como particularmente bien adecuadas para la modificación de la resistencia al impacto de masas de moldeo de poli((met)acrilato de alquilo) se describen partículas de núcleo-envolvente o bien partículas de núcleo-envolvente-envolvente con un radio total de 150,0 a 250,0 nm. Estos modificadores de la resistencia al impacto posibilitan en cantidades lo más bajas posibles una mejora suficiente de la resistencia al impacto por entalladura de una masa de moldeo, en particular a temperatura ambiente, sin empeorar notablemente al mismo tiempo las otras propiedades importantes de la masa de moldeo, en particular el módulo E, la viscosidad en estado fundido, la temperatura Vicat y el ensanchamiento del cordón. Las masas de moldeo obtenidas presentan una resistencia al impacto por entalladura según Charpy (norma ISO 179) a 23°C de preferiblemente al menos 6,0 kJ/m² y una turbidez a 23°C según la norma ASTM D 1003 (1997)
- 50

de preferiblemente como máximo 2,5%. A 80°C, las masas de moldeo presentan, sin embargo, valores de turbidez claramente peores, es decir, turbideces visibles.

Un requisito fundamental de las masas de moldeo para productos, en particular para aplicaciones tales como iluminación y acristalamientos (en automóviles) es, sin embargo, una claridad óptica también a temperatura elevada. En este caso, productos con un valor de turbidez menor que o igual a 15,0%, en particular menor que 10,0% y de manera muy particular menor que 6,0%, medida mediante el medidor de la turbidez BYK Gardner Hazegard-plus conforme a la norma ASTM D 1003 (1997), son considerados como ópticamente claros.

Por lo tanto, es deseable para las masas de moldeo que sirven para la producción de iluminación y acristalamientos (en automóviles) un aumento de la turbidez claramente reducida a temperatura elevada. Los requisitos de la tenacidad en combinación con propiedades ópticas tales como elevada transparencia a un valor de turbidez muy bajo, incluso a temperaturas elevadas, deben, por lo tanto, cumplirse. En particular, en el caso del empleo de los productos en aplicaciones de iluminación con colorantes de señales no debería manifestarse desplazamiento del lugar del color en virtud de un aumento de la turbidez, lo cual limitaba hasta ahora el empleo de masas de moldeo modificadas en la resistencia al impacto.

Por lo tanto, misión de la invención era proporcionar una masa de moldeo que presente una elevada resistencia al impacto y un comportamiento frente a la turbidez mejorado.

Sorprendentemente, se encontró que la masa de moldeo conforme a la reivindicación 1 y los artículos moldeados conforme a la reivindicación 14, así como los usos conformes a las reivindicaciones 16 a 21 resuelven el problema planteado. Formas de realización preferidas se recogen en las reivindicaciones subordinadas.

Objeto de la patente es una masa de moldeo que, en cada caso referida a su peso total, comprende lo siguiente:

I. 10,0 a 50,0% en peso, preferiblemente 15,0 a 45,0% en peso, más preferiblemente 20,0 a 40,0% en peso de al menos una partícula de núcleo-envolvente-envolvente,

II. 1,0 a 90,0% en peso, preferiblemente 1,0 a 85,0% en peso, más preferiblemente 1,0 a 80,0% en peso de al menos un polímero (met)acrílico,

III. 0,0 a 45% en peso, preferiblemente 0,0 a 30%, preferiblemente 0,0 a 10% en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo, y

IV. 0,0 a 10,0% en peso de otros aditivos,

sumándose los porcentajes en peso de los componentes I. a IV. hasta 100,0% en peso y

en donde II. o la mezcla a base de II., III. y/o IV. se elige de manera que presenta un índice de refracción que, a partir de una medición conforme a la norma ASTM D 542, se diferencia en no más de 0,01, preferiblemente en no más de 0,002, preferiblemente en no más de 0,001 unidades del índice de refracción de I.

La partícula de núcleo-envolvente-envolvente I. se produce o se puede producir según un procedimiento, en el que

a) se dispone agua y emulsionante,

b) se añaden 20,0 a 45,0 partes en peso de una primera composición que comprende los componentes A), B), C) y D) y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes A), B), C) y D),

c) se añaden 35,0 a 55,0 partes en peso de una segunda composición que comprende los componentes E), F) y G), y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes E), F) y G),

d) se añaden 10,0 a 30,0 partes en peso de una tercera composición que comprende los componentes H), I) y J) y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes H), I) y J),

sumándose las partes en peso indicadas de las composiciones b), c) y d) hasta 100,0 partes en peso.

La vigilancia del progreso de la reacción de la polimerización en cada una de las etapas puede tener lugar de manera conocida, por ejemplo por gravimetría o mediante cromatografía de gases.

En el procedimiento para obtener I., en la etapa) se disponen preferiblemente 90,00 a 99,99 partes en peso de agua y 0,01 a 10,00 partes en peso de emulsionante, sumándose las partes en peso indicadas hasta 100,00 partes en peso.

En el procedimiento para obtener I., las polimerizaciones b), c) y/o d) se pueden llevar a cabo a una temperatura en el intervalo mayor que 60 a menor que 90°C o iniciarse mediante un sistema iniciador de redox.

5 En una forma de realización preferida, en el procedimiento para la obtención de I., cada una de las polimerizaciones se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo mayor que 60 a menor que 90°C, o cada una de las polimerizaciones se inicia mediante un sistema iniciador de redox. Preferiblemente, en el procedimiento para la obtención de I., cada una de las polimerizaciones se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de mayor que 60 a menor que 90°C.

10 En el procedimiento para la obtención de I., la polimerización en las etapas b) a d) en otra forma de realización tiene lugar a una temperatura en el intervalo de mayor que 70 a menor que 85°C, preferiblemente en el intervalo de mayor que 75 a menor que 85°C.

15 El inicio puede tener lugar con los iniciadores habituales para la polimerización en emulsión. Iniciadores orgánicos adecuados son, por ejemplo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de terc.-butilo o hidroperóxido de cumol. Iniciadores inorgánicos adecuados son peróxido de hidrógeno, así como las sales de metales alcalinos y de amonio del ácido peroxodisulfúrico, en particular peroxodisulfato de sodio y de potasio. Los iniciadores mencionados pueden utilizarse tanto individualmente como también en mezcla. Preferiblemente, se emplean en una cantidad de 0,05 a 3,0% en peso, referido al peso total de los monómeros de la etapa respectiva.

En otra forma de realización preferida, la polimerización en las etapas b) a d) se inicia utilizando un peroxodisulfato, preferiblemente con el uso de peroxodisulfato de amonio y/o de metal alcalino.

20 Como iniciadores de la polimerización pueden emplearse, p. ej., 0,01 a 0,5% en peso de peroxodisulfato de metal alcalino o de amonio referido a la fase acuosa, desencadenándose la polimerización a temperaturas de 20 a 100°C. Preferiblemente, se trabaja con sistemas redox, por ejemplo a base de 0,01 a 0,05% en peso de hidroperóxidos orgánicos y 0,05 a 0,15% en peso de Rongalit®, a temperaturas de 20 a 80°C. En el caso de la polimerización de la fase dura, se utiliza conjuntamente, por norma general, una cantidad adecuada de un agente de transferencia de la cadena, p. ej., de un mercaptano, con el fin de adaptar el peso molecular del producto de polimerización de la fase dura al de la masa de moldeo que debe ser modificado con el producto de polimerización en emulsión trifásico.

30 La estabilización de la tanda puede tener lugar mediante emulsionantes y/o coloides protectores. Preferiblemente, la estabilización se realiza mediante emulsionantes con el fin de obtener una viscosidad en dispersión baja. La cantidad total de emulsionante asciende preferiblemente a 0,1 hasta 5% en peso, en particular a 0,5 hasta 3% en peso, referido al peso total de los monómeros A) a J). Emulsionantes particularmente adecuados son emulsionantes aniónicos y/o no iónicos o sus mezclas, en particular:

- sulfatos de alquilo, preferiblemente aquellos con 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquil- y alquilaril-étersulfatos con 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y 1 a 50 unidades de óxido de etileno;
- 35 • sulfonatos, preferiblemente sulfonatos de alquilo con 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, sulfonatos de alquilarilo con 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes, o alquilfenoles con 4 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo; eventualmente, estos alcoholes o alquilfenoles pueden estar también etoxilados con 1 a 40 unidades de óxido de etileno;
- 40 • ésteres parciales del ácido fosfórico y sus sales de metales alcalinos y de amonio, preferiblemente fosfatos de alquilo y alquilarilo con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo o bien alquilarilo y 1 a 5 unidades de óxido de etileno;
- alquilpoliglicoléteres, preferiblemente con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;
- 45 • alquilarilpoliglicoléteres, preferiblemente con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo o bien alquilarilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno;
- copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, preferiblemente copolímeros de bloques, ventajosamente con 8 a 40 unidades de óxido de etileno o bien de óxido de propileno.

En el procedimiento para la obtención de I. pueden emplearse emulsionantes aniónicos y/o no iónicos.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo, en una forma de realización, en presencia de emulsionantes aniónicos que se eligen del grupo consistente en sulfonatos de parafina, sulfosuccinatos de alquilo y parafinas alcoxiladas y sulfatadas.

5 Preferiblemente, se emplean mezclas a base de emulsionante aniónico y emulsionante no iónico. En este caso, se han acreditado muy particularmente mezclas a base de un éster o semiéster del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles con 4 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo como emulsionante aniónico y un alquilpoliglicoléter, preferiblemente con 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo y 8 a 40 unidades de óxido de etileno como emulsionante no iónico en una relación ponderal de 8 : 1 a 1 : 8.

10 Eventualmente, los emulsionantes pueden emplearse también en mezcla con coloides protectores. Coloides protectores adecuados comprenden, entre otros, poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados, polivinilpirrolidonas, carboximetil-, metil-, hidroxietil-, hidroxipropil-celulosa, almidones, proteínas, poli(ácido (met)acrílico), poli(met)acrilamida, poli(ácidos vinilsulfónicos), sulfonatos de melamina y formaldehído, sulfonatos de naftalina y formaldehído, copolímeros de estireno-ácido maleico y viniléter-ácido maleico. En el caso de que se empleen coloides protectores, esto tiene lugar preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros A) a J). Los coloides protectores pueden disponerse o aportarse dosificadamente antes del inicio de la polimerización.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento para la obtención de I. se dispone una emulsión acuosa que contiene un alcohol alquílico con 12 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo.

20 El iniciador puede disponerse o aportarse dosificadamente. Además, es también posible disponer una parte del iniciador y aportar dosificadamente el resto.

25 Preferiblemente, la polimerización se inicia mediante el calentamiento de la tanda a la temperatura de polimerización y la aportación dosificada del iniciador, preferiblemente en disolución acuosa. Las dosificaciones de emulsionante y monómeros pueden llevarse a cabo por separado o en forma de mezcla. En el caso de la aportación por dosificación de mezclas a base de emulsionante y monómero se procede de manera que el emulsionante y el monómero se mezclan previamente en un mezclador antepuesto al reactor de la polimerización. Preferiblemente, el resto de emulsionante y el resto de monómero, que no se dispusieron previamente, se aportan dosificadamente por separado uno de otro después del inicio de la polimerización. Preferiblemente, se comienza con la dosificación 15 a 35 minutos después del inicio de la polimerización.

30 Además, para los fines de la presente invención, es particularmente ventajoso que la carga previa contenga un denominado "látex de siembra" que se puede obtener preferiblemente mediante polimerización de (met)acrilatos de alquilo.

Preferiblemente, se dispone una emulsión acuosa a) que contiene un látex de siembra. En una forma de realización preferida, se dispone un látex de siembra que presenta un diámetro de partículas, medido según el procedimiento Coulter, en el intervalo de 10,0 a 40,0 nm.

35 Estos pequeños radios se pueden calcular según una polimerización definida del látex de siembra, en la que se constituye una envolvente en torno al látex de siembra y los radios de las partículas producidas de esta manera se miden según el procedimiento Coulter. Este procedimiento conocido en la bibliografía para la determinación del tamaño de partículas se basa en la medición de la resistencia eléctrica que se modifica de manera característica al paso de las partículas a través de un orificio de medición estrecho. Detalles adicionales pueden deducirse, por ejemplo, de Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995).

40 Al látex de siembra se le añaden los componentes monómeros del núcleo propiamente dicho, es decir, la primera composición, preferiblemente en condiciones en las que se evite la formación de nuevas partículas. Con ello, el producto de polimerización que resulta en la primera etapa del procedimiento se almacena en forma de envolvente en torno al látex de siembra. Análogamente, los componentes monómeros del primer material de la envolvente (segunda composición) se añaden al producto de polimerización en emulsión bajo condiciones en las que se evite la formación de nuevas partículas. Con ello, el producto de polimerización que resulta en la segunda envolvente se acumula en forma de envolvente en torno al núcleo existente. Este modo de proceder se ha de repetir de manera correspondiente para cada una de las envoltentes adicionales.

50 Conforme a otra forma de realización preferida de la presente invención, las partículas de núcleo-envolvente-envolvente de acuerdo con la invención se obtienen mediante un procedimiento de polimerización en emulsión en el que, en lugar del látex de siembra, se dispone de forma emulsionada un alcohol alifático de cadena larga, preferiblemente con 12 a 20 átomos de carbono. En una forma de realización preferida de este procedimiento se utiliza alcohol estearílico como alcohol alifático de cadena larga. La estructura de núcleo-envolvente-envolvente se obtiene análogamente al modo de proceder arriba descrito mediante la adición escalonada y la polimerización de los

correspondientes monómeros, evitando la formación de nuevas partículas. Particularidades adicionales al procedimiento de polimerización las puede deducir el experto en la materia de los documentos de patente DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178 y DE 3701579.

5 Independientemente del modo de proceder concreto, en el marco de la presente invención se ha manifestado, sin embargo, como muy particularmente favorable en el procedimiento para la obtención de I. aportar dosificadamente la segunda (conforme a c)) y la tercera (conforme a d)) composición según la medida del consumo.

10 El ajuste de las longitudes de cadena, en particular de los productos de (co)polimerización de la segunda envolvente (tercera composición) puede tener lugar mediante polimerización del monómero o bien de la mezcla de monómeros en presencia de reguladores del peso molecular tales como, en particular, de los mercaptanos conocidos para ello
 15 tales como, por ejemplo, n-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol o tioglicolato de 2-etilhexilo, tetratioglicolato de pentaeritrta, empleándose los reguladores del peso molecular, en general, en cantidades de 0,05 a 5% en peso, referido a la mezcla de monómeros, preferiblemente en cantidades de 0,1 a 2% en peso y de manera particularmente preferida en cantidades de 0,2 a 1% en peso, basado en la mezcla de monómeros (véase, por ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, página 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, páginas 29611, J. Wiley, Nueva York, 1978). Preferiblemente, como regulador del peso molecular se emplea n-dodecilmercaptano.

20 Conforme a la invención en el procedimiento para la obtención de I. las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) se eligen de manera que se obtienen partículas de núcleo-envolvente-envolvente con un radio total, medido según el procedimiento Coulter, en el intervalo de 70,0 a 125,0 nm, preferiblemente en el intervalo de 85 a 110,0 nm, preferiblemente en el intervalo de 90,0 a 105,0 nm.

25 Para los fines de la presente invención es particularmente ventajoso en el procedimiento para la obtención de I. elegir las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de manera que el peso total de las sustancias A) a J), referido al peso total de la dispersión acuosa, sea al menos de 30% en peso y; preferiblemente, oscile entre 40 y 50% en peso.

30 En este caso, el término "coagulado" en este contexto designa componentes insolubles en agua que pueden ser separados por filtración, preferiblemente mediante filtración de la dispersión, convenientemente a través de un manguito de filtro con tejido de filtro sujeto N° 0.90 DIN 4188. La partícula de núcleo-envolvente-envolvente de acuerdo con la invención puede obtenerse a partir de la dispersión, por ejemplo mediante secado por pulverización, coagulación por congelación, precipitación mediante la adición de electrolitos o mediante descarga mecánica o térmica, tal como puede llevarse a cabo conforme al documento DE 27 50 682 A1 o el documento US 4 110 843 mediante una extrusora de desgasificación. El procedimiento del secado por pulverización es el más habitual, a pesar de que los otros procedimientos mencionados tienen la ventaja de que en este caso se separan, al menos en parte, del producto de polimerización los coadyuvantes solubles en agua de la polimerización.

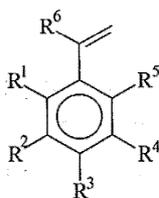
35 La primera composición conforme a b) para las partículas de núcleo-envolvente-envolvente I. comprende

A) 50,0 a 99,9 partes en peso, preferiblemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferiblemente 0,0 a 29,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

40 C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I)



(I).

45 Los radicales R¹ a R⁵ designan, en cada caso independientemente entre sí, hidrógeno, un halógeno, en particular fluoro, cloro o bromo, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alquenilo C₂₋₆, preferiblemente hidrógeno. El radical R⁶ designa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno. Grupos alquilo con 1

a 6 átomos de carbono particularmente adecuados son grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, así como grupos ciclopentilo y ciclohexilo.

5 Por consiguiente, los monómeros estirénicos de la fórmula general (I) comprenden estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral tal como, por ejemplo α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tal como, por ejemplo, viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos.

En una forma de realización, la primera composición comprende

10 A) 75,0 a 99,9 partes en peso, en particular 85,0 a 99,5 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

B) 0,0 a 24,9 partes en peso, en particular 0,1 a 14,9 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

C) 0,1 a 5,0 partes en peso, en particular 0,1 a 2,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I),

15 sumándose las partes en peso indicadas hasta 100,0 partes en peso.

Conforme a la invención, los compuestos A), B), C) y D) son distintos entre sí, en particular, los compuestos A) y B) no comprenden monómeros C) reticulantes.

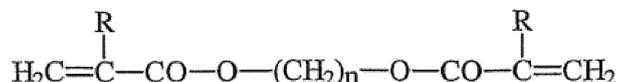
20 Por los metacrilatos de alquilo (A) arriba mencionados se entienden ésteres del ácido metacrílico por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec.-butilo, metacrilato de terc.-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-octilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de 2-metil-octilo, metacrilato de 2-terc.-butilheptilo, metacrilato de 3-isopropilheptilo, metacrilato de decilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de 5-metilundecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metil-dodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metil-tridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo, metacrilato de 2-metilhexadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de 5-iso-propilheptadecilo, metacrilato de 5-etilheptadecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilatos de cicloalquilo tales como, por ejemplo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 3-vinil-2-bitilciclohexilo, metacrilato de cicloheptilo, metacrilato de ciclooctilo, metacrilato de bornilo y metacrilato de isobornilo.

30 Conforme a una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la primera composición, referida al peso total de los componentes A) a D), contiene al menos 50% en peso, convenientemente al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 75% en peso, en particular al menos 85% en peso de metacrilato de metilo.

35 Por los acrilatos de alquilo (B) arriba mencionados se entienden ésteres del ácido acrílico, por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec.-butilo, acrilato de terc.-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de 2-metil-octilo, acrilato de 2-terc.-butilheptilo, acrilato de 3-iso-propilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de undecilo, acrilato de 5-metilundecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metil-dodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de 5-metil-tridecilo, acrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de 2-etilhexadecilo, acrilato de heptadecilo, acrilato de 5-iso-propilheptadecilo, acrilato de 5-etilheptadecilo, acrilato de octadecilo, acrilato de nonadecilo, acrilato de eicosilo, acrilatos de cicloalquilo tales como, por ejemplo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 3-vinil-2-bitilciclohexilo, acrilato de cicloheptilo, acrilato de ciclooctilo, acrilato de bornilo y acrilato de isobornilo.

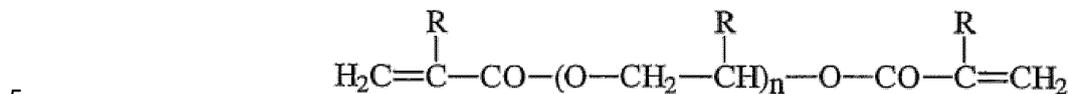
Monómeros (C) reticulantes comprenden todos los compuestos que están en condiciones de realizar, bajo las condiciones de polimerización presentes, una reticulación. A ellos pertenecen, en particular

45 (a) (met)acrilatos difuncionales, preferiblemente compuestos de la fórmula general:



en donde R es hidrógeno o metilo y n designa un número entero positivo mayor que o igual a 2, preferiblemente entre 3 y 20, en particular di(met)acrilatos del propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y del eicosanodiol;

Compuestos de la fórmula general:



en donde R es hidrógeno o metilo y n significa un número entero positivo entre 1 y 14, en particular di(met)acrilatos del etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilglicol y del tetradecapropilenglicol;

10 di(met)acrilato de glicerol, 2,2'-bis[p-(γ-metacriloxi-β-hidroxiopropoxi)-fenilpropano] o bis-GMA, dimetacrilato de bisfenol A, di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2'-di(4-metacriloxipoli-etoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula y 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxiopropoxi)butano; y

(b) (met)acrilatos tri- o poli-funcionales, en particular tri(met)acrilatos de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentarritrol;

15 (c) reticulantes de injerto con al menos dos dobles enlaces C-C diferentemente reactivos, en particular metacrilato de alilo y acrilato de alilo;

(d) reticulantes aromáticos, en particular 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno.

20 Preferiblemente, la elección del monómero o bien la elección de las proporciones en peso de los monómeros A) a D) de la primera composición tiene lugar de manera que el polímero obtenible mediante la polimerización de la primera composición presenta una temperatura de transición vítrea Tg de al menos 10°C, preferiblemente de al menos 30°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea Tg del producto de polimerización puede determinarse de manera conocida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Además, la temperatura de transición vítrea Tg puede calcularse de antemano de manera aproximativa también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1. 3, página 123 (1956) se cumple:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

25 en donde X_n representa el quebrado en masa (% en peso/100) del monómero n y Tg_n designa la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Otros indicios de ayuda puede deducirlos el experto en la materia de Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975) que indican valores de Tg para los productos de homopolimerización más habituales.

La segunda composición conforme a c) para las partículas de núcleo-envolvente-envolvente, I., comprende

30 E) 80,0 a 100,0 partes en peso de (met)acrilatos,

F) 0,05 a 5,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

G) 0,0 a 25,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I).

Conforme a la invención, los compuestos E), F) y G) son distintos entre sí, en particular, los compuestos E) no comprenden monómeros F) reticulantes.

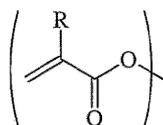
35 En una forma de realización particular, la segunda composición comprende

E) 92,0 a 98,0 partes en peso de (met)acrilatos,

F) 0,1 a 2,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

G) 8,0 a 20,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I), sumándose las partes en peso indicadas preferiblemente hasta 100,0 partes en peso.

En el marco de la presente invención, los (met)acrilatos designan acrilatos, metacrilatos, así como mezclas de ambos. Por consiguiente, comprenden compuestos que presentan al menos un grupo de la siguiente fórmula



5 en donde R designa hidrógeno o un radical metilo. A ellos pertenecen, en particular, los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo precedentemente mencionados. Además, también se han manifestado como particularmente útiles acrilatos de arilalquilo, en particular acrilato de bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilpentilo y/o fenilhexilo para los fines de la presente invención. Se emplean, preferiblemente, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 40,0 % en peso, referido al peso total de los componentes E) y F).

10 Los monómeros F) reticulantes comprenden, conforme a la invención, los monómeros C) reticulantes precedentemente mencionados.

Preferiblemente, E) comprende acrilatos de alquilo con 3 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo y/o metacrilatos de alquilo con 7 a 14 átomos de carbono en el radical alquilo.

En el marco de una forma de realización muy particularmente preferida de la presente invención, la segunda composición comprende

15 E) 90,0 a 97,9 partes en peso de acrilatos de alquilo con 3 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo y/o metacrilatos de alquilo con 7 a 14 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular acrilato de butilo y/o metacrilato de dodecilo,

F) 0,1 a 2,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

20 G) 0,0 a 20,0 partes en peso, preferiblemente 8,0 a 20,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I), sumándose las partes en peso preferiblemente hasta 100,0 partes en peso.

25 Además, la elección del monómero o bien la elección de las proporciones en peso de los monómeros E), F) y G) de la segunda composición tiene lugar favorablemente de manera que el polímero obtenible mediante la polimerización de la segunda composición presenta una temperatura de transición vítrea Tg menor que 30°C, preferiblemente menor que 10°C, en particular en el intervalo de 0 a -75°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea Tg del producto de polimerización, tal como ya se mencionó precedentemente, puede determinarse de manera conocida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y/o puede calcularse de antemano de manera aproximativa también mediante la ecuación de Fox.

La tercera composición conforme a d) para las partículas de núcleo-envolvente-envolvente, I., comprende

30 H) 50,0 a 100,0 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

I) 0,0 a 40,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo, y

J) 0,0 a 10,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I).

La tercera composición contiene en una forma de realización preferida

35 H) 60,0 a 100,0 partes en peso, preferiblemente 75,0 a 100,0 partes en peso, en particular 85,0 a 99,5 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

I) 0,0 a 25,0 partes en peso, en particular 0,1 a 15,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo,

40 J) 0,0 a 10,0 partes en peso, preferiblemente 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I),

sumándose las partes en peso indicadas preferiblemente hasta 100,0 partes en peso.

Conforme a una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la tercera composición contiene, referida al peso total de los componentes H) a J), al menos 50% en peso, convenientemente al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 75% en peso, en particular al menos 85% en peso de metacrilato de metilo.

5 Además, la elección del monómero o bien la elección de las proporciones en peso de los monómeros H), I) y J) de la tercera composición tiene lugar favorablemente de manera que el polímero obtenible mediante la polimerización de la tercera composición presenta una temperatura de transición vítrea Tg de al menos 10°C, preferiblemente de al menos 30°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea Tg del producto de polimerización, tal como ya se mencionó precedentemente, puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y/o puede calcularse de antemano de manera aproximativa también mediante la ecuación de Fox.

10 La partícula de núcleo-envolvente-envolvente I. sirve para mejorar la resistencia al impacto por entalladura de materiales sintéticos termoplásticos duros que con compatibles con la fase dura, preferiblemente en las masas de moldeo de acuerdo con la invención tales como masas de moldeo de poli(met)acrilato, en particular poli(metacrilato de metilo).

15 De manera muy particularmente preferida, en el marco de la invención se encuentra una masa de moldeo que contiene, en cada caso referido a su peso total:

I. 10,0 a 50,0% en peso, preferiblemente 15,0 a 45,0% en peso, más preferiblemente 20,0 a 40% en peso de al menos una partícula de núcleo-envolvente-envolvente preparada o preparable según un procedimiento en el que

a) se dispone agua y emulsionante,

20 b) se añaden 20,0 a 45,0 partes en peso de una primera composición que contiene:

A) 50,0 a 99,9 partes en peso, preferiblemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,

B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferiblemente 0,0 a 29,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,

25 C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I)



30 designando los radicales R¹ a R⁵, en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo alqueno C₂₋₆ y siendo R⁶ hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes A), B), C) y D),

c) 35,0 a 55,0 partes en peso de una segunda composición que contiene:

E) 80,0 a 100,0 partes en peso de (met)acrilatos

35 F) 0,05 a 5,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

G) 0,0 a 25,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I),

y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes E), F) y G),

d) se añaden 10,0 a 30,0 partes en peso de una tercera composición, que contiene:

- H) 50,0 a 100,0 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,
- I) 0,0 a 40,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, y
- J) 0,0 a 10,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I)
- 5 y se polimerizan hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes H), I) y J),
- sumándose las partes en peso indicadas de las composiciones b), c) y d) hasta 100,0 partes en peso,
- eligiéndose las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de manera que se obtienen partículas
- de núcleo-envolvente-envolvente con un radio total, medido según el procedimiento Coulter, en el intervalo de
- 10 70,0 a 125,0 nm, preferiblemente en el intervalo de 85,0 a 110 nm, preferiblemente en el intervalo de 90,0 a 105 nm;
- II 1,0 a 90,0% en peso, preferiblemente 1,0 a 85,0% en peso, más preferiblemente 1,0 a 80,0% en peso de al menos un polímero (met)acrílico,
- III. 0,0 a 45% en peso, preferiblemente 0,0 a 30% en peso, preferiblemente 0,0 a 10,0% en peso de
- 15 copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y
- IV. 0,0 a 10,0% en peso de otros aditivos,
- sumándose los porcentajes en peso de los componentes I) a IV) hasta 100,0% en peso y
- eligiéndose II., o la mezcla a base de II., III. y/o IV. de modo que presenta un índice de refracción que en el caso de una medición conforme a la norma ASTM D 542 no se diferencie en más de 0,01, preferiblemente en no más de 0,002, preferiblemente en no más de 0,001 unidades del índice de refracción de I.
- 20 Preferiblemente, el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II. comprende, en cada caso referido a su peso total,
- a) 52,0 a 100,0% en peso de unidades repetitivas de metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo,
- 25 b) 0,0 a 40,0% en peso de unidades repetitivas de acrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular hasta 4 átomos de carbono en el radical alquilo, y
- c) 0,0 a 8,0% en peso de unidades repetitivas estirénicas de la fórmula general (I),
- sumándose los porcentajes en peso hasta 100,0% en peso.
- De manera particularmente preferida, el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II. comprende, en cada caso referido a su peso total,
- 30 a) 60,0 a 100,0% en peso, de manera particularmente preferida 75,0 a 99,9% en peso, en particular 85,0 a 99,5% en peso, de unidades repetitivas de metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo,
- b) 0,0 a 25,0% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 15,0% en peso, en particular 0,5 a 15,0% en peso de unidades repetitivas de acrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular hasta 4 átomos de carbono en el radical alquilo, y
- 35 c) 0,0 a 8,0% en peso de unidades repetitivas estirénicas de la fórmula general (I),
- sumándose los porcentajes en peso hasta 100,0% en peso.
- Conforme a una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el al menos un polímero
- 40 (met)acrílico conforme a II., referido a su peso total, contiene al menos 50,0% en peso, convenientemente al menos

60,0% en peso, preferiblemente al menos 75,0% en peso, en particular al menos 85,0% en peso de unidades repetitivas de unidades de metacrilato de metilo.

Además, el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II. presenta preferiblemente una media numérica del peso molecular en el intervalo de 1.000 a 100.000.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g/mol, en particular en el intervalo de 50.000 a 500.000 g/mol. En este caso, el peso molecular puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel mediante ajuste a poliestireno.

De manera muy particularmente preferida, el componente II. comprende dos o más polímeros (met)acrílicos diferentes. Se prefiere particularmente que en el caso de la presencia de al menos otro polímero (met)acrílico, este polímero (met)acrílico sea de bajo peso molecular. Particularmente preferido es que el polímero (met)acrílico de bajo peso molecular posea una media numérica del peso molecular en el intervalo de 1.000 a 70.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 60.000 g/mol. El polímero (met)acrílico de bajo peso molecular puede suponer una proporción de 2 - 20% en peso, preferiblemente de 5 - 10% en peso, referido al peso total del polímero (met)acrílico II. Con la adición proporcional de un polímero (met)acrílico de bajo peso molecular, se mejora la aptitud para el tratamiento de la masa de moldeo alcanzada en conjunto en la colada por inyección o en el moldeo por compresión. El experto en la materia conoce mejoradores del flujo habituales en forma de polímeros (met)acrílicos de bajo peso molecular.

Preferiblemente, el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II. puede presentarse también como al menos un copolímero, preferiblemente como al menos un copolímero de alta Tg. Por "alta Tg" se entiende en el sentido de la presente invención que el copolímero de alta Tg tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) mayor que el poli(metacrilato de metilo), preferiblemente al menos 110°C, preferiblemente al menos 115°C, más preferiblemente al menos 120°C y de manera particularmente preferida incluso al menos 125°C, medida conforme a la calorimetría de barrido diferencial bajo atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 11357. Una composición de "alta Tg" puede ser a) un copolímero de "alta Tg" a base de metacrilato de metilo y al menos otro monómero, presentando el copolímero resultante una Tg mayor que la del poli(metacrilato de metilo) de aprox. 105°C, o b) una mezcla a base de un polímero (met)acrílico y al menos un polímero miscible, semi-miscible o compatible, siendo en el caso de un polímero miscible la Tg total o en el caso de un polímero semi-miscible al menos una de las Tg mayor que 110°C, o c) poli(metacrilato de metilo) con un grado mayor de sindiotacticidad que el PMMA polimerizado estadísticamente.

Monómeros adecuados que pueden conferir a un copolímero una mayor Tg comprenden, pero no se limitan a ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sustituidos, alfa-metilestireno, anhídrido del ácido maleico, metacrilato de isobornilo, metacrilato de norbornilo, metacrilato de t-butilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilatos de ciclohexilo sustituidos, vinilciclohexano, metacrilatos de fenilo, acrilamidas, N-isopropilacrilamidas, metacrilamidas, maleimidias sustituidas, glutarimidias y maleimidias.

En una forma de realización preferida, la masa de moldeo de acuerdo con la invención contiene hasta 45% en peso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo conforme a III., en particular 1,0 a 45% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo. Particularmente preferidos son copolímeros de estireno-acrilonitrilo conformes a III. obtenidos y/u obtenibles mediante polimerización de una mezcla que se compone de

70 a 92% en peso de estireno,

8 a 30% en peso de acrilonitrilo y

0 a 22% en peso de otros comonómeros, en cada caso referidos al peso total de la mezcla.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos conforme a IV., en particular polímeros, con el fin de modificar sus propiedades de manera adecuada.

Aditivos habituales conforme a IV pueden agregarse por mezclado en cualquiera de las etapas de tratamiento adecuadas para ello. A estos aditivos habituales pertenecen, entre otros, colorantes, pigmentos, cargas, fibras de refuerzo, deslizantes, agentes protectores de UV, etc.

Referido al peso total de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, esta masa de moldeo puede contener 0,1 a 10,0% en peso, preferiblemente 0,5 a 5,0% en peso, en particular 1,0 a 4,0% en peso de otro producto de polimerización (AP) adicional como aditivo conforme a IV., que en comparación con el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II., contiene una media ponderal del peso molecular más elevada en al menos 10%, preferiblemente en al menos 50%, en particular en al menos 100%. En este caso, el peso molecular puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel con ajuste a poliestireno.

Productos de polimerización (AP) particularmente adecuados conforme a la invención, comprenden, en cada caso referidos a su peso total, preferiblemente

a) 52,0 a 100,0% en peso, convenientemente 60,0% a 100,0% en peso, de manera particularmente preferida 75,0 a 99,9% en peso, en particular 85,0 a 99,5% en peso de unidades repetitivas de metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo,

5 b) 0,0 a 40,0% en peso, convenientemente 0,0 a 32,0% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 a 17,0% en peso, en particular 0,5 a 7,0% en peso de unidades repetitivas de acrilato de alquilo con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en particular 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, y

c) 0,0 a 8,0% en peso de unidades repetitivas estirénicas de la fórmula general (I),

sumándose los porcentajes en peso hasta 100,0% en peso.

10 Conforme a una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el producto de polimerización (AP) contiene, referido a su peso total, al menos 50,0% en peso, convenientemente al menos 60,0% en peso, preferiblemente al menos 75,0% en peso, en particular al menos 85,0% en peso de unidades repetitivas de metacrilato de metilo.

15 Además, el producto de polimerización (AP) presenta, preferiblemente, una media ponderal del peso molecular en el intervalo de 10.000 a 100.000.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 5.000.000 g/mol, convenientemente en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 g/mol, en particular en el intervalo de 250.000 a 600.000 g/mol. En este caso, el peso molecular puede determinarse, por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel mediante ajuste a poliestireno.

Otros productos de polimerización (AP) adecuados son poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poli(cloruros de vinilo). Los polímeros pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla.

20 La masa de moldeo de acuerdo con la invención puede producirse de manera diferente. Por ejemplo, la dispersión de la partícula de núcleo-envolvente-envolvente I. se puede mezclar con una dispersión acuosa del componente de mezcladura, y la mezcla se puede coagular, separar la fase acuosa y fundir el coagulado para formar una masa de moldeo. En el caso de este procedimiento se puede conseguir una mezcladura particularmente uniforme de las dos masas. Los componentes pueden prepararse también por separado y aislarse y mezclarse en forma de sus masas fundidas o como polvos granulados y homogeneizarse en una extrusora de múltiples husillos o en un molino de cilindros.

25

Preferiblemente, la masa de moldeo de acuerdo con la invención presenta lo siguiente:

a. una resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 60 kJ/m², preferiblemente de al menos 80,0 kJ/m² a 23°C y

30 b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de como máximo 15,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 10,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 8,0% a 80°C, más preferiblemente de como máximo 5,0% a 80°C.

Otro objeto de esta solicitud es un artículo moldeado que se puede obtener a partir de la masa de moldeo conforme a la invención.

35 La masa de moldeo conforme a la invención se adecua, en particular, para la producción de artículos moldeados, convenientemente con un grosor de pared superior a 1 mm tales como bandas extrudidas de 1 a 10 mm de grosor que se pueden troquelar bien y, por ejemplo, se pueden utilizar para la producción de pantallas imprimibles para aparatos eléctricos, o para la producción de cuerpos moldeados inyectados de elevada calidad, p. ej., lunas para vehículos automóviles. Asimismo, a partir de las mismas se pueden producir películas delgadas de, por ejemplo, 50

40

Preferiblemente, el artículo moldeado de acuerdo con la invención presenta lo siguiente:

a. una resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 60 kJ/m², preferiblemente de al menos 80,0 kJ/m² a 23°C y

45 b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de como máximo 15,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 10,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 8,0% a 80°C, más preferiblemente de como máximo 5,0% a 80°C.

En virtud de las propiedades sorprendentemente encontradas de un aumento claramente reducido de la turbidez a temperatura elevada los productos se adecuan, en particular, para aplicaciones tales como iluminación y

acristalamientos. En el caso del empleo de los productos en aplicaciones de iluminación con colorantes de señales no es de esperar ningún desplazamiento del color en virtud de un aumento de la turbidez.

5 Otro sector de aplicación para el PMMA modificado resistente al impacto de acuerdo con la invención se da para el acristalamiento de automóviles. Se cumplen los requisitos de tenacidad en combinación con propiedades ópticas tales como elevada transparencia y una turbidez muy baja, incluso a temperaturas elevadas.

Por lo tanto, la invención se refiere, además, al uso de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, así como al uso del artículo moldeado de acuerdo con la invención.

10 En particular, afecta al uso de la masa de moldeo de acuerdo con la invención para la producción de acristalamientos, preferiblemente de acristalamientos de vehículos automóviles y/o vehículos sobre carriles, edificios o máquinas. Además, se refiere preferiblemente al uso para la producción de pantallas para aparatos de comunicación, en particular PDAs, teléfonos móviles, teléfonos portátiles, preferiblemente teléfonos inteligentes; PCs de tabletas; aparatos de TV; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos. Alternativamente, se refiere al uso para la producción de protecciones para lámparas, preferiblemente para iluminaciones de recintos o dispositivos de iluminación de automóviles.

15 En particular, se refiere, además, al uso del artículo moldeado de acuerdo con la invención como acristalamientos, preferiblemente como acristalamientos de vehículos automóviles y/o vehículos sobre carriles, edificios o máquinas. Además, se refiere preferiblemente al uso como pantallas para aparatos de comunicación, en particular PDAs, teléfonos móviles, teléfonos portátiles, preferiblemente teléfonos inteligentes; PCs de tabletas; aparatos de TV; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos. Alternativamente, se refiere al uso como para la producción de protecciones para lámparas, preferiblemente para iluminaciones de recintos o dispositivos de iluminación de automóviles.

Los siguientes ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención.

Ejemplos

Partícula de núcleo-envolvente-envolvente I.

25 Ejemplo 1

Producción del látex de siembra

Un látex de siembra se produjo mediante polimerización en emulsión de una composición de monómeros que contiene 98% en peso de acrilato de etilo y 2% en peso de metacrilato de alilo. Estas partículas de un diámetro de aprox. 20 nm se presentaban en aprox. un 10% en peso en agua.

30 Producción de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente

Todas las partículas de núcleo-envolvente-envolvente descritas en lo que sigue se produjeron mediante polimerización en emulsión conforme a la prescripción de preparación A siguiente (Ejemplos B1, B2, B3, B4 así como B5 de acuerdo con la invención) o bien a la prescripción de preparación B siguiente (Ejemplo Comparativo VB1). En este caso, se emplearon las emulsiones (i) a (iii) indicadas en la Tabla 1.

35 Ejemplos B1, B2, B3, B4 y B5

Producción de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente mediante el procedimiento de preparación A

40 A 83°C (temperatura interna de la caldera) se dispusieron, bajo agitación, 1,711 kg de agua en una caldera de polimerización. Tuvo lugar una adición de 1,37 g de carbonato de sodio y látex de siembra. A continuación, la emulsión (i) se aportó dosificadamente a lo largo de 1 h. 10 min después de finalizar la adición de la emulsión (i), se aportó dosificadamente la emulsión (ii) a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 2 h. A continuación, aprox. 60 min después de finalizar la adición de la emulsión (ii), se aportó dosificadamente la emulsión (iii) a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 1 h. 30 min después de finalizar la adición de la emulsión (iii) se enfrió hasta 30°C.

45 Para la separación de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente, la dispersión se congeló durante 2 días a -20°C, después se descongeló de nuevo y la dispersión coagulada se separó a través de un tejido de filtro. El secado del sólido tuvo lugar a 50°C en el armario de secado (duración: aprox. 3 días). El tamaño de partícula de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente (véase la Tabla 2) se determinó con ayuda de un Nano-Sizer© N5 de Coulter, midiéndose las partículas en dispersión.

Ejemplo Comparativo VB1

Producción de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente mediante el procedimiento de preparación B

5 A 52°C (temperatura interna de la caldera) se dispusieron, bajo agitación, 1,711 kg de agua en una caldera de polimerización y se añadieron 0,10 g de ácido acético, 0,0034 g de sulfato de hierro(II), 0,69 g de disulfito sódico, así como del látex de siembra. A continuación, la emulsión (i) se aportó dosificadamente a lo largo de 1,5 h. 10 min después de finalizar la adición de la emulsión (i), se añadieron 7,46 g de disulfito sódico disueltos en 100 g de agua y la emulsión (ii) se aportó dosificadamente a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 2,5 h. A continuación, 10 después de finalizar la adición de la emulsión (ii), se añadieron 0,62 g de disulfito sódico disueltos en 50 g de agua y la emulsión (iii) se aportó dosificadamente a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 1,5 h. 30 min después de finalizar la adición de la emulsión (iii) se enfrió hasta 30°C.

15 Para la separación de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente, la dispersión se congeló durante 2 días a -20°C, después se descongeló de nuevo y la dispersión coagulada se separó a través de un tejido de filtro. El secado del sólido tuvo lugar a 50°C en el armario de secado (duración: aprox. 3 días). El tamaño de partícula de las partículas de núcleo-envolvente-envolvente (véase la Tabla 2) se determinó con ayuda de un Nano-Sizer© N5 de Coulter, midiéndose las partículas en dispersión.

Tabla 1: Composición de las distintas emulsiones (todos los datos en [g])

	B1	B2	B3	B4	B5	VB1
Látex de siembra	93,00	58,00	28,00	20,00	16,00	5,00
Emulsión (i)			878,70	878,70	878,70	732,69
Agua	878,70	878,70	0,70	0,70	0,70	0,51
Persulfato sódico	0,70	0,70	5,60	5,60	5,60	4,67
Aerosol OT75	5,60	5,60	1071,62	1071,62	1071,62	703,47
Metacrilato de metilo	1071,62	1071,62	44,74	44,74	44,74	29,40
Acrilato de etilo	44,74	44,74	2,24	2,24	2,24	2,21
Metacrilato de alilo	2,24	2,24				
Emulsión (ii)						
Agua	606,90	606,90	606,90	606,90	606,90	628,65
Persulfato sódico	1,58	1,58	1,58	1,58	1,58	1,44
Aerosol OT75	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,46
Acrilato de butilo	1160,63	1160,63	1160,63	1160,63	1160,63	1219,72
Estireno	256,00	256,00	256,00	256,00	256,00	262,87
Metacrilato de alilo	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	19,53
Emulsión (iii)						
Agua	404,30	404,30	404,30	404,30	404,30	381,56
Persulfato sódico	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,44
Aerosol OT75	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,34

	B1	B2	B3	B4	B5	VB1
Metacrilato de metilo	614,27	614,27	614,27	614,27	614,27	920,45
Acrilato de etilo	24,93	24,93	24,93	24,93	24,93	38,35

Mezcladura de las masas de moldeo

Ejemplos 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 y 10, así como Ejemplo Comparativo 6

5 Se preparó una masa de moldeo de bajo peso molecular (NF) con un M_w de aprox. 50.000 g/mol consistente en 85% en peso de unidades de metacrilato de metilo y 15% en peso de unidades de acrilato de metilo.

Además, se proporcionó la masa de moldeo Altuglas® HT 121 (razón social Arkema, Francia) que se distingue por una elevada estabilidad de forma frente al calor (masa de moldeo de alta Tg que contiene ácido metacrílico).

10 Una masa de moldeo a base de poli(metacrilato de metilo), PLEXIGLAS® 7N (razón social Evonik Industries AG, Darmstadt), eventualmente mezclada con una proporción de la masa de moldeo de bajo peso molecular (NF) anterior y/o con una proporción de Altuglas® HT 121 o una masa de moldeo a base de poli(metacrilato de metilo), PLEXIGLAS® 8H (razón social Evonik Industries AG, Darmstadt), se mezcló con las respectivas partículas de núcleo-envolvente-envolvente B1-B5 o bien VB1 mediante extrusora, correspondiendo la masa de moldeo empleada o bien la masa de moldeo mezclada en cada caso al polímero (met)acrilico II. La composición de los distintos ejemplos y del ejemplo comparativo se documenta en la Tabla 2.

15 En un recipiente de mezcladura de 10 l se pesaron 4 kg del polímero (met)acrilico II. respectivo y 2450 g de la respectiva partícula de núcleo-envolvente-envolvente I. (38% en peso). La mezcla se combinó intensamente durante 3 minutos mediante un mezclador de movimiento asimétrico y luego se añadió al embudo de una extrusora de un husillo Stork con un diámetro del husillo de 35 mm. A una temperatura de fusión de 235°C se mezclaron los
20 componentes, se retiraron cordones de la tobera de la extrusora, se enfriaron en un baño de agua y se granularon para formar un granulado de grano uniforme.

Del granulado obtenido se colaron por inyección, en una máquina de colada por inyección Battenfeld BA 500 probetas conforme a la norma ISO 294. Para la determinación de la resistencia al impacto se colaron por inyección probetas con unas dimensiones de 80 x 10 x 4 mm a 250°C. Para la determinación de las propiedades ópticas se colaron por inyección plaquetas de 65 x 40 x 3 mm a una temperatura de fusión de 250°C.

25 Examen de las masas de moldeo

A partir de las masas de moldeo mezcladas se produjeron probetas. Las masas de moldeo o bien las correspondientes probetas se examinaron conforme a los siguientes métodos de medición:

- Temperatura de reblandecimiento Vicat (B50, 16 h/80°C): norma DIN ISO 306 (agosto, 1994)
- Resistencia al impacto Charpy: norma ISO 179 (1993)
- 30 • Módulo E: norma ISO 527-2
- Transmisión (D 65/10°): norma DIN 5033/5036
- Turbidez (medidor de la turbidez BYK Gardner Hazegard-plus): norma ASTM D 1003 (1997)
- MVR (230°C, 3,8 kg): norma ISO 1133

35 Los resultados de los exámenes se pueden observar en la Tabla 2. Se reconocen claramente las ventajas de las mezclas de acuerdo con la invención frente a las masas de moldeo modificadas habitualmente en la resistencia al impacto del Ejemplo Comparativo 6. Las mezclas de acuerdo con la invención presentan también a temperaturas elevadas (80°C) bajos valores de turbidez, menores que 5%, determinados según la norma ASTM D 1003. En este

ES 2 625 434 T3

caso, las masas de moldeo de acuerdo con la invención ofrecen, sin embargo, un nivel de tenacidad y una resistencia al impacto como las masas de moldeo conocidas (Ejemplo Comparativo 6), sin empeorar las otras propiedades importantes de las masas de moldeo, en particular la temperatura de reblandecimiento Vicat y el módulo E. En parte, los valores obtenidos al respecto están incluso mejorados con respecto a las masas de moldeo conocidas (véase el Ejemplo 10).

5

Tabla 2: Resultados del examen de las masas de moldeo modificadas en la resistencia al impacto (en el caso de una mezcla con 38% en peso de partículas de núcleo-envolvente-envolvente I. en polímero (met)acrílico II.)

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 6
Partículas núcleo-envolvente-envolvente	B1	B2	B3	B4	VB1
Masa de moldeo	7N	7N	7N	8H	7N
Radio de partículas [nm]	72	88	101	116	165
Vicat [°C]	97,5	97,8	97,9	99,6	99,6
Charpy-SZ a 23°C [kJ/m ²]	49,4	71,3	91,5	96,7	95,9
Transmisión de la luz	91,3	91,4	91,5	91,3	91,0
Turbidez a 23°C [%]	0,71	0,56	0,68	1,3	1,9
Turbidez a 60°C [%]	1,35	1,22	1,57	5,4	5,2
Turbidez a 80°C [%]	2,04	2,34	3,71	11,8	22,4
Módulo E [MPa]	2043	1946	1943	2220	1828
MVR [cm ³ /10min]	1,00	1,16	1,59	0,5	1,83
	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9		Ejemplo 10
Partículas núcleo-envolvente-envolvente	B3	B3	B3		B5
Masa de moldeo	7N + 10% en peso NF	Altuglas® HT 121	Altuglas® HT 121 + 10 % en peso NF		7N
Radio de partículas [nm]	101	101	101		122
Vicat [°C]	95,9	106,7	105,6		96,1
Charpy-SZ a 23°C [kJ/m ²]	92,3	89,4	62,8		107,9
Transmisión de la luz	91,0	90,8	89,9		91,5
Turbidez a 23°C [%]	1,1	1,4	1,4		0,9
Turbidez a 60°C [%]	2,1	4,5	4,8		5,6
Turbidez a 80°C [%]	4,6	8,4	8,5		9,7

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 6
Módulo E [MPa]	1923	2191		2097	1875
MVR [cm ³ /10min]	2,35	0,53		0,88	1,68

5 La Figura 1 muestra los resultados del examen para la resistencia al impacto Charpy y los valores de turbidez a 23°C, así como a 80°C de las masas de moldeo modificadas en la resistencia al impacto (en el caso de una mezcla con 38% en peso de partículas de núcleo-envolvente-envolvente I. en la respectiva masa de moldeo) de los Ejemplos 2, 3, 4 y 10, así como el Ejemplo Comparativo 6.

10 En la Figura 1, al igual que en la Tabla 2 se puede reconocer el aumento claramente reducido de la turbidez de las masas de moldeo de acuerdo con la invención a temperatura elevada, por lo cual se adecuan para aplicaciones tales como iluminación y acristalamientos. En particular, se cumplen los requisitos de tenacidad en combinación con propiedades ópticas tales como elevada transparencia a una turbidez muy baja, incluso a temperaturas elevadas que se establecen a los acristalamientos de automóviles. En el Ejemplo 7 se muestra el efecto de la adición del polímero (met)acrílico de bajo peso molecular o bien del mejorador del flujo mediante la clara influencia del MVR frente al Ejemplo Comparativo 6 y a los otros ejemplos.

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo que contiene, en cada caso referido a su peso total:

I. 10,0 a 50,0% en peso, preferiblemente 15,0 a 45,0% en peso, más preferiblemente 20,0 a 40% en peso de al menos una partícula de núcleo-envolvente-envolvente preparada o preparable según un procedimiento en el que

a) se dispone agua y emulsionante,

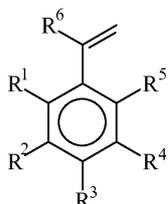
b) se añaden 20,0 a 45,0 partes en peso de una primera composición que contiene:

A) 50,0 a 99,9 partes en peso, preferiblemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,

B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferiblemente 0,0 a 29,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,

C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I)



(I)

designando los radicales R^1 a R^5 , en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo alqueno C_{2-6} y siendo R^6 hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes A), B), C) y D),

c) 35,0 a 55,0 partes en peso de una segunda composición que contiene:

E) 80,0 a 100,0 partes en peso de (met)acrilatos

F) 0,05 a 5,0 partes en peso de monómeros reticulantes y

G) 0,0 a 25,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I),

y se polimeriza hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes E), F) y G),

d) se añaden 10,0 a 30,0 partes en peso de una tercera composición, que contiene:

H) 50,0 a 100,0 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,

I) 0,0 a 40,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, y

J) 0,0 a 10,0 partes en peso de monómeros estirénicos de la fórmula general (I)

y se polimerizan hasta una conversión de al menos 85,0% en peso, referido al peso total de los componentes H), I) y J),

sumándose las partes en peso indicadas de las composiciones b), c) y d) hasta 100,0 partes en peso,

eligiéndose las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de manera que se obtienen partículas

de núcleo-envolvente-envolvente con un radio total, medido según el procedimiento Coulter, en el intervalo de 70,0 a 125,0 nm, preferiblemente en el intervalo de 85,0 a 110,0 nm, preferiblemente en el intervalo de 90,0 a 105,0 nm;

II 1,0 a 90,0% en peso, preferiblemente 1,0 a 85,0% en peso, más preferiblemente 1,0 a 80,0% en peso de al menos un polímero (met)acrílico,

III. 0,0 a 45% en peso, preferiblemente 0,0 a 30% en peso, preferiblemente 0,0 a 10,0% en peso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y

IV. 0,0 a 10,0% en peso de otros aditivos,

sumándose los porcentajes en peso de los componentes I) a IV) hasta 100,0% en peso y

10 eligiéndose II., o la mezcla a base de II., III. y/o IV. de modo que presenta un índice de refracción que en el caso de una medición conforme a la norma ASTM D 542 no se diferencie en más de 0,01, preferiblemente en no más de 0,002, preferiblemente en no más de 0,001 unidades del índice de refracción de I.

15 2. Masa de moldeo según la reivindicación 1, caracterizada por que en el procedimiento conforme a I. cada una de las polimerizaciones se llevan a cabo a una temperatura en el intervalo mayor que 60 a menor que 90°C o cada una de las polimerizaciones se inicia mediante un sistema iniciador de redox.

3. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. la polimerización en las etapas b) a d) se inicia utilizando un peroxodisulfato, preferiblemente utilizando peroxodisulfato de amonio y/o de metal alcalino.

20 4. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo tiene

a. una resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 60,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 80,0 kJ/m², a 23°C y

25 b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de como máximo 15,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 10,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 8% a 80°C, más preferiblemente de como máximo 5% a 80°C.

5. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. se disponen 90,00 a 99,99 partes en peso de agua y 0,01 a 10,00 partes en peso de emulsionante, sumándose las partes en peso indicadas hasta 100,00 partes en peso.

30 6. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. se emplean emulsionantes aniónicos o no iónicos.

7. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. se dispone una emulsión acuosa que contiene un látex de siembra.

8. Masa de moldeo según la reivindicación 7, en el que se dispone un látex de siembra que presenta un diámetro de partículas, medido según el procedimiento Coulter, en el intervalo de 10,0 a 40,0 nm.

35 9. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. se dispone una emulsión acuosa que contiene un alcohol alquílico con 12 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo.

40 10. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en el procedimiento para obtener I. la segunda y la tercera mezcla de monómeros se aportan dosificadamente según la medida del consumo.

11. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II. comprende, en cada caso referido a su peso total,

- a) 52,0 a 100,0% en peso de unidades repetitivas de metacrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo,
- b) 0,0 a 40,0% en peso de unidades repetitivas de acrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, y
- 5 c) 0,0 a 8,0% en peso de unidades repetitivas estirénicas de la fórmula general (I),
sumándose los porcentajes en peso hasta 100,0% en peso.
12. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo contiene copolímeros de estireno-acrilonitrilo conformes a III., obteniéndose los copolímeros de estireno-acrilonitrilo mediante polimerización de una mezcla que se compone de
- 10 70 a 92% en peso de estireno,
8 a 30% en peso de acrilonitrilo y
0 a 22% en peso de otros comonómeros, en cada caso referidos al peso total de la mezcla.
13. Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo, referido a su peso total, contiene 0,1 a 10,0% en peso de otro producto de polimerización como aditivo conforme a IV., que en comparación con el al menos un polímero (met)acrílico conforme a II., contiene una media ponderal del peso molecular más elevada en al menos 10%.
- 15 14. Artículo moldeado, obtenible a partir de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Artículo moldeado según la reivindicación 14, caracterizada por que el artículo moldeado tiene
- 20 a. una resistencia al impacto Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 60,0 kJ/m², preferiblemente de al menos 80,0 kJ/m², a 23°C y
- b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de como máximo 15,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 10,0% a 80°C, preferiblemente de como máximo 8% a 80°C, más preferiblemente de como máximo 5% a 80°C.
- 25 16. Uso de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de acristalamientos, preferiblemente de acristalamientos de vehículos automóviles y/o vehículos sobre carriles, edificios o máquinas.
17. Uso de un artículo moldeado según una de las reivindicaciones 14 o 15, como acristalamiento, preferiblemente como acristalamiento de vehículos automóviles y/o vehículos sobre carriles, edificios o máquinas.
- 30 18. Uso de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de pantallas para aparatos de comunicación, en particular PDAs, teléfonos móviles, teléfonos portátiles, preferiblemente teléfonos inteligentes; PCs de tabletas; aparatos de TV; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos.
19. Uso de un artículo moldeado según una de las reivindicaciones 14 o 15, como pantalla para un aparato de comunicación, en particular un PDA, un teléfono móvil, un teléfono portátil, preferiblemente un teléfono inteligente; un PC de tableta; aparatos de TV; un aparato de cocina u otro aparato electrónico.
- 35 20. Uso de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de protecciones para lámparas, preferiblemente para iluminaciones de recintos o dispositivos de iluminación de automóviles.
21. Uso de un artículo moldeado según una de las reivindicaciones 14 o 15, como protección para lámparas, preferiblemente para iluminaciones de recintos o dispositivos de iluminación de automóviles.

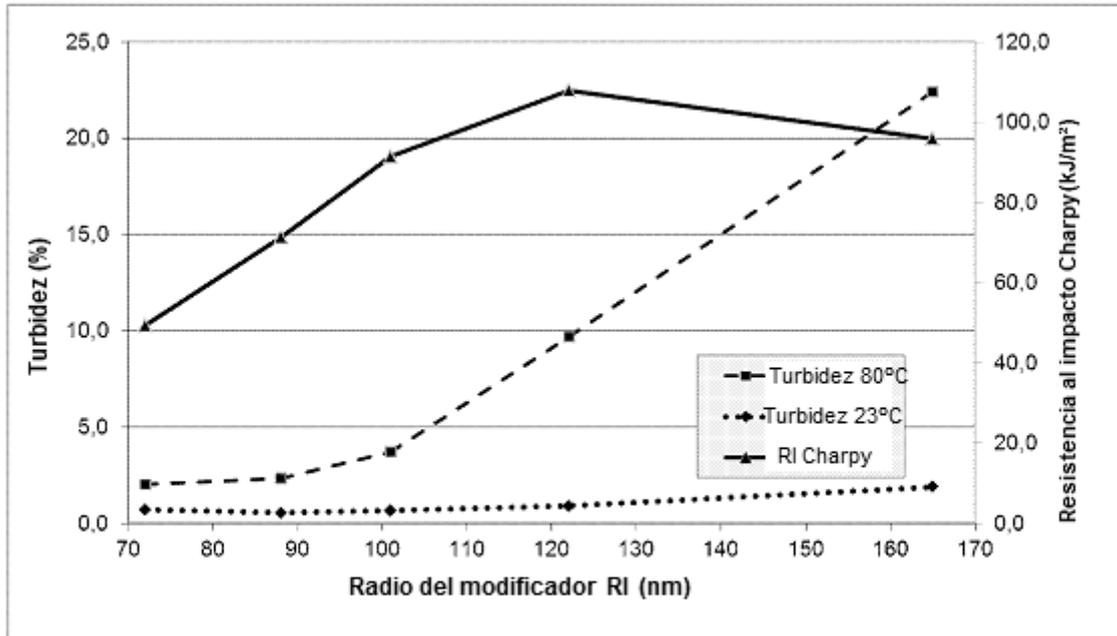


Fig. 1