

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 495**

51 Int. Cl.:

C08L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2005 PCT/EP2005/009310**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2006 WO06029704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2005 E 05777958 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 1789491**

54 Título: **Empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo y masa de moldeo para la producción de piezas moldeadas extrusionadas con superficie mateada**

30 Prioridad:

16.09.2004 DE 102004045296

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

13.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHULTES, KLAUS;
BATTENHAUSEN, PETER;
GOLCHERT, URSULA;
NAU, STEFAN y
HÖSS, WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 637 495 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

Empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo y masa de moldeo para la producción de piezas moldeadas extrusionadas con superficie mateada

5 La presente invención se refiere al empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo. Por lo demás, la presente invención se refiere a masas de moldeo para la producción de piezas moldeadas extrusionadas con superficie mateada.

10 Las masas moldeadas a base de metacrilato de polimetilo se emplean para diversas aplicaciones. A tal efecto, las masas se extrusionan o se moldean por inyección para dar cuerpos moldeados. Estos cuerpos moldeados se distinguen en general por las típicas propiedades de metacrilato de polimetilo, como alta resistencia a arañazos, estabilidad a la intemperie, estabilidad termodimensional, y excelentes valores característicos mecánicos.

15 Para algunas aplicaciones, en especial en la industria del mueble, se desea una superficie mate debido a una háptica más agradable, al efecto óptico y a una menor sensibilidad a arañazos. Tal superficie se puede obtener mediante medidas en la extrusión. No obstante, en este caso es desfavorable que una transformación conduzca a una superficie lisa, de modo que un mateado se obtiene preferentemente mediante la incorporación de partículas orgánicas, o bien inorgánicas. No obstante, las masas de moldeo modificadas de este modo muestran generalmente un mal comportamiento de grietas por tensión como producto de extrusión. Esto se muestra en especial en la comparación directa de productos de extrusión que no comprenden partículas de mateado.

20 La mejora de la estabilidad frente a grietas por tensión mediante aditivos se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-781808. Son objeto de este documento masas de moldeo que presentan una estabilidad frente a grietas por tensión mejorada. Sin embargo, estas masas de moldeo no comprenden agentes de mateado. La disolución según este documento consiste además en una masa de moldeo que contiene un 1 a un 50 % en peso de partículas con un tamaño de 50 a 500 nanómetros. En esta disolución son desfavorables los costes adicionales, que se producen mediante el empleo de estas partículas especiales. Estas partículas de polímero se deben producir además mediante polimerización en emulsión. Por consiguiente, estas partículas comprenden forzosamente un contenido relativamente elevado en agentes tensioactivos y emulsionantes, que pueden tener un efecto desfavorable sobre la masa de moldeo, o bien los cuerpos moldeados obtenibles a partir de la misma.

30 Por consiguiente, respecto al estado de la técnica aquí indicado y discutido, era tarea de la presente invención encontrar masas de moldeo que se pudieran moldear mediante extrusión para dar cuerpos moldeados estables a grietas por tensión con superficies mateadas, que presentaran un excelente perfil de propiedades. Los objetos obtenibles mediante las masas de moldeo deben presentar en especial una buena elaborabilidad, una alta estabilidad a la intemperie, buenas propiedades mecánicas, en especial una buena tenacidad al impacto y un módulo E elevado, así como una alta estabilidad térmica.

35 Además, las masas de moldeo, así como los cuerpos moldeados obtenibles a partir de las masas de moldeo, se debían poder producir económicamente. Por lo demás, los cuerpos moldeados debían presentar una alta resistencia a arañazos, en especial no debiendo ser apenas identificables los arañazos producidos.

Estas tareas, así como otras que no se citan explícitamente, pero que se pueden derivar como sobreentendidas a partir de los contextos aquí discutidos, o resultan forzosamente de los mismos, se solucionan mediante el empleo descrito en la reivindicación 1.

40 En las reivindicaciones subordinadas abstraídas de la reivindicación 1 se protegen modificaciones convenientes del empleo según la invención.

Respecto a las masas de moldeo, las reivindicaciones 13 a 18 ofrecen una solución de la tarea subyacente.

Respecto a los cuerpos moldeados, las reivindicaciones 19 a 24 proporcionan un excelente resultado en relación con los problemas subyacentes.

45 Mediante el empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo con un tamaño de partícula medio V_{50} en el intervalo de 30 a 70 μm , consiguiéndose de modo sorprendente mejorar la estabilidad frente a grietas por tensión de masas de moldeo que comprenden (met)acrilato de polialquilo, que se pueden emplear para la producción de cuerpos moldeados con superficie mateada.

Además, mediante las medidas según la invención se pueden obtener, entre otras, las siguientes ventajas:

Mediante el empleo según la invención se consigue poner a disposición masas de moldeo para la producción de cuerpos moldeados, que muestran una alta estabilidad a grietas por tensión. Por lo demás, los cuerpos moldeados obtenibles a partir de las masas de moldeo presentan excelentes propiedades mecánicas, en especial un módulo E elevado.

- 5 Las masas de moldeo obtenibles mediante el empleo pueden servir para la producción de cuerpos moldeados con una alta estabilidad térmica, estabilidad a la luz y resistencia a arañazos.

Además, apenas se pueden identificar visualmente los arañazos que se han producido en la superficie.

Por lo demás, mediante el presente empleo son obtenibles masas de moldeo que se pueden modificar a tenacidad al impacto con especial facilidad.

- 10 Además, la estabilidad frente a grietas por tracción de masas de moldeo de (met)acrilato de polialquilo se puede mejorar económicamente mediante el empleo según la invención.

Los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo a emplear en el ámbito de la presente invención son conocidos en sí. Éstos se obtienen habitualmente mediante polimerización de composiciones que comprenden una fracción elevada de (met)acrilatos.

- 15 La composición a polimerizar presenta al menos un 50 % en peso de (met)acrilato, referido al peso de los monómeros. La fracción de (met)acrilatos asciende preferentemente al menos a un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos a un 80 % en peso, referido al peso de los monómeros. La expresión composición polimerizable designa monómeros con insaturación etilénica, que se pueden emplear por separado o como mezcla.

- 20 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 (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo;

- 25 (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;

(met)acrilatos de arilo, como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, pudiendo los restos arilo no estar substituidos o estar substituidos hasta cuatro veces en cada caso;

(met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo;

- 30 (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxiopropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo;

di(met)acrilatos de glicol, como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de alcoholes etéricos, como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo;

- 35 amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfono)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol;

metacrilatos azufrados, como (met)acrilato de etilsulfinitilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfonietilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfinilmetilo, sulfuro de bis((met)acrililoioxietilo);

- 40 (met)acrilatos polivalentes, como dimetacrilato de butanodiol, tri(met)acrilato de glicerina, tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las composiciones a polimerizar pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos citados anteriormente. En general, estos compuestos se emplean en una cantidad de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente un 0 a un 40 % en

peso, y de modo especialmente preferente un 0 a un 20 % en peso, referido al peso de los monómeros, pudiéndose emplear los comonómeros por separado o como mezcla.

A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno;

5 ésteres vinílicos, como acetato de vinilo;

estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

10 compuestos vinílicos heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinipiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpiridimidina, 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;

15 vinil- e isopreniléter;

derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y

dienos, como por ejemplo 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno, 1,2-diisopropenilbenceno, 1,3-diisopropenilbenceno y 1,4-diisopropenilbenceno.

20 Se pueden obtener polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo preferentes mediante polimerización de composiciones que contienen

a) un 10 a un 100 % en peso, preferentemente un 30 a un 99 % en peso, y de modo especialmente preferente un 50 a un 98 % en peso de metacrilato de metilo,

25 b) un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 1 a un 10 % en peso de monómeros reticulantes, y

c) un 0 a un 90 % en peso, preferentemente un 5 a un 70 % en peso, y de modo especialmente preferente un 10 a un 40 % en peso de comonómeros monovalentes, refiriéndose el dato de porcentaje al peso de los monómeros respectivamente.

30 Los monómeros reticulantes son conocidos en sí. Estos monómeros comprenden al menos dos grupos polimerizables a través de radicales, que son copolimerizables con metacrilato de metilo. A éstos pertenecen los (met)acrilatos y dienos polivalentes expuestos anteriormente. Los comonómeros monovalentes comprenden un grupo polimerizable a través de radicales y son copolimerizables con metacrilato de metilo. A éstos pertenecen los (met)acrilatos expuestos anteriormente, así como los monómeros copolimerizables con los mismos.

35 La polimerización se inicia en general con iniciadores radicalarios conocidos. A los iniciadores preferentes pertenecen, entre otros, los iniciadores azoicos conocidos en gran medida en el mundo técnico, como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como peroxicompuestos, 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, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos citados anteriormente entre sí, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente con compuestos no citados, que pueden formar radicales del mismo modo.

45 Estos compuestos se emplean frecuentemente en una cantidad de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 3 % en peso, referido al peso total de los monómeros.

Los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo a emplear en el ámbito de la presente invención presentan un tamaño medio de partícula en el intervalo de 30 a 70 μm , preferentemente 35 a 60 μm .

Estos tamaños de partícula se pueden obtener mediante polimerización en perlas de modo conocido.

5 La determinación del tamaño de partícula, así como de la distribución de tamaños de partícula, se puede efectuar por medio de procedimientos de extinción de láser. En este caso se puede emplear un Galay-CIS de la firma L.O.T. GmbH, estando contenido en el manual del usuario el método de medida para la determinación del tamaño de partícula, así como de la distribución de tamaños de partícula. El tamaño medio de partícula de V_{50} resulta de la mediana de la media ponderal, siendo un 50 % en peso de partículas menores o iguales, y un 50 % en peso de estas partículas mayores o iguales a este valor.

10 Los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo son preferentemente esféricos. En el ámbito de la presente invención, el concepto esférico comprende que las partículas presentan preferentemente una forma esférica, siendo evidente para el especialista que, por medio de los métodos de producción, también pueden estar contenidas partículas con otra apariencia, o que la forma de las partículas puede diferir de la apariencia esférica ideal.

15 Por consiguiente, el concepto esférico significa que la relación de la máxima extensión de partículas respecto a la mínima extensión de partículas asciende como máximo a 4, preferentemente como máximo a 2, midiéndose estas extensiones respectivamente a través del punto de gravedad de las partículas. Preferentemente, al menos un 70, de modo especialmente preferente al menos un 90 %, referido al número de partículas, son esféricas.

20 Según un aspecto especial de la presente invención, estas partículas se presentan distribuidas uniformemente en la matriz de material sintético, sin que se produzca una agregación o condensación de partículas digna de mención. Distribuido uniformemente significa que la concentración de partículas dentro de la matriz de material sintético es esencialmente constante.

La polimerización en dispersión se lleva a cabo habitualmente en agua.

La proporción agua respecto a monómero se sitúa habitualmente en el intervalo de 0,4:1 a 20:1, preferentemente de 2:1 a 8:1, referido al peso de los componentes.

25 Para la estabilización de la dispersión es necesario el empleo de estabilizadores que son poco solubles en agua. En este caso se pueden emplear en especial compuestos inorgánicos u orgánicos. Preferentemente se emplean compuestos de aluminio. A éstos pertenecen en especial óxido de aluminio Al_2O_3 e hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, siendo preferente $\text{Al}(\text{OH})_3$. Es de especial interés hidroxido de aluminio, que se produce mediante precipitación, debiéndose efectuar esta precipitación en lo posible poco antes de la formación de la dispersión. En formas
30 especiales de realización del procedimiento, la precipitación se efectúa en el intervalo de 2 horas, preferentemente en el intervalo de 1 hora, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 30 minutos antes de la formación de la dispersión.

35 A modo de ejemplo se puede disolver $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en agua. A continuación se puede mezclar esta disolución con una disolución de carbonato sódico hasta que el valor de pH se sitúa en el intervalo de 5 a 5,5. Mediante este modo de proceder se obtiene una distribución coloidal del compuesto de aluminio, que es especialmente preferente.

40 Los estabilizadores, en especial los compuestos de aluminio, se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 200 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 100 % en peso, y de modo muy especialmente preferente un 2 a un 20 % en peso, referido al peso total de los monómeros empleados. En el caso de empleo de cantidades menores existe el peligro de que se obtenga solo una dispersión inestable y se produzca una separación de fases, pero solo la formación de agregados mayores. Si se emplean mayores cantidades, existe el peligro de que no se pueda obtener una dispersión homogénea.

También son de especial interés procedimientos en los que se emplean otros adyuvantes para la estabilización. A éstos pertenecen, en especial, sustancias tencioactivas, como por ejemplo emulsionantes aniónicos, catiónicos y neutros.

45 Son emulsionantes aniónicos, por ejemplo, sales metálicas alcalinas de ácidos grasos superiores con 8 a 30 átomos de carbono, como ácido palmítico, esteárico y oleico, sales metálicas alcalinas de ácidos sulfónicos con, a modo de

ejemplo, 8 a 30 átomos de carbono, en especial sales sódicas de ácidos alquil- o arilalquilsulfónicos, sales metálicas alcalinas de semiésteres de ácido ftálico, y sales metálicas alcalinas de ácidos resínicos, como ácido abiético.

Emulsionantes catiónicos son, entre otros, sales de aminas de cadena larga, en especial insaturadas, con 10 a 20 átomos de carbono, o compuestos amónicos cuaternarios con restos olefina o parafina de cadena más larga.

- 5 Emulsionantes neutros son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados y fenoles etoxilados y ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, como pentaeritrita o sorbita.

Los emulsionantes citados anteriormente se emplean preferentemente en el intervalo de un 0 a un 5 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,3 a un 3 % en peso, referido al peso del compuesto de aluminio.

- 10 Además, a la mezcla se pueden añadir los aditivos y adyuvantes habituales antes de, durante o tras la formación de la dispersión. A éstos pertenecen en especial sustancias que conceden a las partículas determinadas propiedades, como polímeros, colorantes y pigmentos, que presentan, en caso dado, propiedades ferromagnéticas. Por lo demás se pueden emplear complejantes, como EDTA o Trilon A, y compuestos que impiden la formación de depósito de caldera, como polietilenglicol.

- 15 El tamaño de partícula es dependiente en general del sistema estabilizador empleado. Por lo demás, el tamaño de partícula se puede modificar en especial a través de la velocidad de cizallamiento. Los valores exactos de velocidad de cizallamiento se pueden optimizar fácilmente por el especialista, siendo éstos dependientes del sistema estabilizador empleado.

- 20 La polimerización se puede llevar a cabo a presión normal, vacío o sobrepresión. Tampoco es crítica la temperatura de polimerización. No obstante, según sistema iniciador empleado, ésta se presenta en general en el intervalo de 0° - 200°C, preferentemente 40° - 130°C, y de modo especialmente preferente 60° - 120°C, sin que de este modo se deba efectuar una limitación.

- 25 Una vez concluida la polimerización, el compuesto de aluminio se puede transformar en una forma hidrosoluble, a modo de ejemplo mediante adición de ácido sulfúrico o clohídrico. El polímero en perlas se puede separar de agua mediante filtración bajo presión, sin que se produzcan problemas. Si en lugar del compuesto de aluminio se emplean compuestos orgánicos conocidos para la estabilización de la dispersión, debido a las propiedades reológicas de la mezcla no es posible tal filtración.

Los polímeros en perlas obtenidos según el procedimiento descrito anteriormente se incorporan a masas de moldeo que comprenden (met)acrilato de polialquilo, para llegar al objeto de la presente invención. Masas de moldeo son composiciones que se pueden elaborar como termoplásticos.

- 30 Las masas de moldeo especialmente preferentes presentan al menos un 60 % en peso, referido al peso total de la masa de moldeo, de polímeros matriz, que son obtenibles mediante polimerización de una mezcla de monómeros, que presenta al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso de (met)acrilatos, en especial metacrilato de metilo. En acondicionamientos especiales, la fracción de estos polímeros matriz preferentes asciende al menos a un 80 % en peso. Respecto a los (met)acrilatos se puede remitir a la definición expuesta anteriormente.
- 35 En este caso es especialmente preferente el empleo de metacrilato de metilo.

A éstos pertenecen en especial poli(met)acrilatos con una fracción elevada de unidades que son derivadas de metacrilato de metilo, que asciende preferentemente al menos a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente al menos a un 80 % en peso.

- 40 Tales masas de moldeo especialmente preferentes se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Acrylite® von la fa. Cyro Inc. USA.

- 45 La media ponderal del peso molecular \bar{M}_w de los homo- y/o copolímeros a emplear como polímeros matriz según la invención puede oscilar en amplios intervalos, ajustándose el peso molecular habitualmente al fin de aplicación y el modo de elaboración a la masa de moldeo. No obstante, en general se sitúa en el intervalo entre 20 000 y 1 000 000 g/mol, preferentemente 50 000 a 500 000 g/mol, y de modo especialmente preferente 80 000 a 350 000 g/mol, sin que de este modo se deba efectuar una limitación.

5 Según un aspecto especial de la presente invención, la masa de moldeo se dota de mayor estabilidad mecánica mediante un modificador de la tenacidad al impacto. Tales agentes de modificación de la tenacidad al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilato son bastante conocidos, de este modo la producción y la estructura de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas a tenacidad al impacto se describen, entre otros, en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028.

10 Según un aspecto especial de la presente invención, para la producción de masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto se pueden emplear metacrilatos de metilo, que se obtienen mediante polimerización radicalaria de mezclas que comprenden un 80 a un 100 % en peso, preferentemente un 90 – 98 % en peso de metacrilato de metilo, y en caso dado un 0 – 20 % en peso, preferentemente un 2 – 10 % en peso de otros comonomeros polimerizables a través de radicales, que se indicaron previamente del mismo modo. Comonómeros especialmente preferentes son, entre otros, (met)acrilatos de C₁- a C₄-alquilo, en especial acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de butilo.

15 Las masas de moldeo de (met)acrilato de polialquilo tenaces al impacto según la invención comprenden un 5 a un 20 % en peso de metacrilatos de polimetilo, cuyo peso molecular medio M_w se sitúa en el intervalo de 20.000 a 350.000 g/mol, preferentemente 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en especial 100.000 g/mol a 150.000 g/mol.

Las masas de moldeo tenaces al impacto según la invención, que pueden servir para la producción de la matriz, contienen 0,5 a 99, preferentemente 50 a 95, de modo especialmente preferente 60 a 90 de un agente modificador de la tenacidad al impacto, referido al peso total de la masa de moldeo tenaz al impacto, que contiene polímero en perlas.

20 La proporción ponderal de metacrilato de polimetilo respecto al modificador de la tenacidad al impacto depende, entre otras cosas, de la elaborabilidad del agente de modificación de la tenacidad al impacto. Si el agente de modificación de la tenacidad al impacto se puede elaborar como termoplástico, no es necesario el empleo de metacrilato de polimetilo. Según la invención, la masa de moldeo comprende al menos un 70 % de agente de modificación de la tenacidad al impacto, que comprende al menos una fase de (met)acrilato de polialquilo.

25 El agente de modificación de la tenacidad al impacto se pueden obtener de modo conocido en sí mediante polimerización en perlas o mediante polimerización en emulsión.

Los agentes de modificación de la tenacidad al impacto preferentes constituyen partículas reticuladas con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 50 a 1000 nm, preferentemente de 60 a 500 nm, y de modo especialmente preferente de 80 a 300 nm.

30 Tales partículas se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante la polimerización radicalaria de mezclas, que contienen generalmente al menos un 40 % en peso, preferentemente un 50 a un 70 % en peso de metacrilato de metilo, un 20 a un 80 % en peso, preferentemente un 25 a un 50 % en peso de acrilato de butilo, así como un 0,1 a un 2, preferentemente un 0,2 a un 1 % en peso de un monómero reticulante, por ejemplo un (met)acrilato polifuncional, como por ejemplo metacrilato de alilo, y comonómeros que se pueden copolimerizar con los compuestos vinílicos citados anteriormente.

A los comonómeros preferentes pertenecen, entre otros, (met)acrilatos de C₁-C₄-alquilo, como acrilato de etilo o acrilato de butilo, preferentemente acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables a modo de vinilo, como por ejemplo estireno. Las mezclas para la producción de las partículas citadas anteriormente pueden comprender preferentemente un 0 a un 10, de modo preferente un 0,5 a un 5 % en peso.

40 Agentes de modificación de la tenacidad al impacto especialmente preferentes son partículas de polímero que presentan una estructura núcleo-cubierta de dos, de modo especialmente preferente de tres capas. Tales polímeros núcleo-cubierta se describen, entre otros, en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028.

45 Modificadores de la tenacidad al impacto especialmente preferentes a base de caucho de acrilato tienen, entre otras cosas, la siguiente estructura:

Núcleo: polímero con una fracción de metacrilato de metilo de al menos un 90 % en peso, referido al peso del núcleo.

ES 2 637 495 T3

Cubierta 1: polímero con una fracción de acrilato de butilo de al menos un 70 % en peso, referido al peso de la primera cubierta.

Cubierta 2: polímero con una fracción de metacrilato de metilo de al menos un 90 % en peso, referido al peso de la segunda cubierta.

5 El núcleo, así como las cubiertas, pueden contener respectivamente otros monómeros, además de los citados monómeros. Éstos se expusieron anteriormente, presentando acción reticulante los comonómeros especialmente preferentes.

A modo de ejemplo, un modificador de caucho de acrilato preferente puede presentar la siguiente estructura:

10 Núcleo: copolímero de metacrilato de metilo (95,7 % en peso), acrilato de etilo (4 % en peso) y metacrilato de alilo (0,3 % en peso).

S1: copolímero de acrilato de butilo (81,2 % en peso), estireno (17,5 % en peso) y metacrilato de alilo (1,3 % en peso).

S2: copolímero de metacrilato de metilo (96 % en peso) y acrilato de etilo (4 % en peso).

15 La proporción de núcleo respecto a cubierta(s) del modificador de caucho de acrilato puede oscilar en amplios intervalos. La proporción ponderal núcleo respecto a cubierta K/S se sitúa preferentemente en el intervalo de 20:80 a 80:20, preferentemente de 30:70 a 70:30, hasta modificadores con una cubierta, o bien la proporción de núcleo respecto a cubierta 1 respecto a cubierta 2 K/S1/S2 se sitúa en el intervalo de 10:80:10 a 40:20:40, de modo especialmente preferente de 20:60:20 a 30:40:30 en el caso de modificadores con dos cubiertas.

20 El tamaño de partícula de los modificadores núcleo-cubierta se sitúa habitualmente en el intervalo de 50 a 1000 nm, preferentemente 100 a 500 nm, y de modo especialmente preferente de 150 a 450 nm, sin que se deba efectuar una limitación de este modo.

Tales modificadores de la tenacidad al impacto se encuentran disponibles comercialmente en la firma Mitsubishi bajo el nombre comercial METABLEN® IR 441. Además, también se pueden obtener masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto.

25 Según un aspecto especial, las masas de moldeo comprenden agentes de modificación a tenacidad al impacto a base de acrilato, que se pueden elaborar como termoplásticos.

Estos agentes de modificación de la tenacidad al impacto elaborables como termoplásticos a base de acrilato muestran preferentemente una temperatura de reblandecimiento según Vicat B en el intervalo de 60 a 90°C.

30 Los agentes de modificación de la tenacidad al impacto elaborables como termoplásticos presentan preferentemente un módulo E según ISO 527-2 en el intervalo de 700 a 1500 MPa, de modo especialmente preferente en el intervalo de 800 a 1200 Mpa. La resiliencia de (met)acrilatos de polialquilo tenaces al impacto preferentes según Charpy, ISO 179: 1993 (179/1eU) es preferentemente mayor o igual a 70 kJ/m², siendo la resiliencia mayor que 80 kJ/m² de modo especialmente preferente.

35 Agentes de modificación de la tenacidad al impacto a base de acrilato elaborables como termoplásticos son obtenibles mediante polimerización en substancia o perlas en medio acuoso.

Los agentes de modificación de la tenacidad al impacto preferentes, elaborables como termoplásticos, a base de acrilato, son conocidos en sí, siendo obtenibles estos copolímeros mediante procedimientos que se describen, entre otros, en los documentos DE-OS 1 645 232 y DE-OS 33 29 765.

40 En este caso, según la invención se polimeriza en una primera etapa una fase dura A) con una temperatura de transición vítrea T_g >25°C, constituida por un 70 a un 100 % en peso de metacrilato de metilo (MMA) y un 0 a un 30 % en peso de un acrilato de un C₁- a C₈-alcohol, o bien de un metacrilato de un C₂- a C₈-alcohol, y un 0 a un 10 % en peso de uno o varios monómeros vinílicos diferentes, copolimerizables con los citados ésteres.

En una segunda etapa, los monómeros se añaden a la fase viscosa B) y se polimerizan. Los polímeros de la fase viscosa B) poseen, considerados independientes de la existencia de la fase dura, una temperatura de transición vítrea Tg de <25°C, preferentemente <10°C.

5 La polimerización de la fase dura A) se efectúa preferentemente en una etapa en presencia a) de un iniciador radicalario soluble en aceite, y b) de un regulador de azufre orgánico con al menos dos grupos tiol en la molécula.

10 Según un aspecto preferente, la polimerización de la fase viscosa B) se lleva a cabo en presencia de la fase dura A), dejándose hinchar los monómeros en la fase dura A) formada previamente, y efectuándose la polimerización de los monómeros de la fase viscosa, por consiguiente, esencialmente dentro de la fase dura formada previamente. En este caso es especialmente ventajoso llevar a cabo la polimerización con ayuda del iniciador restante presente aún en la fase dura.

15 La temperatura de transición vítrea (Tg) se puede extraer, por ejemplo, de la cita bibliográfica Brandrup y E.H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience 1966, pIII-61 a III-63, o el "Kunststoff-Handbuch", toma IX, editor R.Vieweg y F.Esser, editorial Carl-Hanser, Múnich 1975, páginas 333-339 y T.G. Fox en "Bull.Am.Physics soc, Vol. I, (3) p 123 (1956). Por lo demás, se puede determinar la temperatura de transición vítrea de la fase dura A), o bien de la fase viscosa B), mediante DSC respectivamente.

La temperatura de transición vítrea Tg de la fase dura polimerizada en la etapa A), considerada independiente de la fase viscosa, se sitúa generalmente por encima de 25°C, preferentemente en 60°C y por encima.

20 Estos valores se obtienen mediante aplicación de un 70 a un 100 % en peso de metacrilato de metilo, pudiéndose copolimerizar un 0 a un 30 % en peso de un acrilato de un C₁ a C₈-alcohol, o bien de un metacrilato de un C₂- a C₈-alcohol.

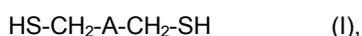
Como ejemplos de ésteres alquílicos de ácido acrílico citense acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, en especial acrilato de n-butilo y acrilato de isobutilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como acrilato de neopentilo.

25 Como ejemplos de ésteres alquílicos de ácido metacrílico con C₂- a C₈-alcoholes citense metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de butilo, en especial metacrilato de n-butilo.

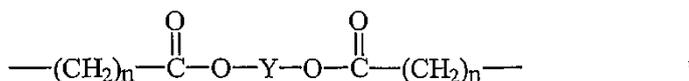
30 Los citados ésteres se pueden aplicar también en forma de mezclas. Anteriormente se expusieron más detalladamente ejemplos de otros monómeros vinílicos, que son copolimerizables en fracciones de un 0 a un 10 % en peso con los citados ésteres. Preferentemente se emplean compuestos vinílicos aromáticos, como por ejemplo estireno y sus derivados, como α-metilestireno, p-metilestireno, así como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, como por ejemplo acetato de vinilo, benzoato de vinilo, así como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

35 Los monómeros de la fase viscosa B) están definidos en el sentido de presentar como homo- o copolímeros (independientemente de la fase dura) una temperatura de transición vítrea Tg de <25°C, preferentemente <10°C. Como ésteres de ácido metacrílico entran en consideración los ésteres de C₂- a C₈-alcoholes citados anteriormente, como ésteres de ácido acrílico entran en consideración aquellos de C₁- a C₈-alcoholes, también en forma de mezclas.

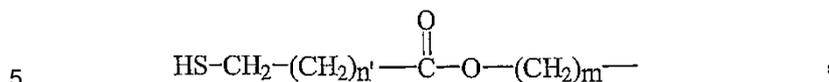
40 Los reguladores de azufre con al menos dos grupos tiol en la molécula empleados preferentemente contienen en general al menos 2, preferentemente al menos 6 átomos de carbono en la molécula, pero en general no más de 40. Es ventajosa, por ejemplo, la presencia de uno o preferentemente varios α-mercapto-carboxilatos en la molécula, preferentemente partiendo de, por ejemplo, polioles, como el glicol, el propanodiol, la glicerina, la pentaeritrita, entre otros, cítense en especial el tetratio-glicolato de pentaeritrita. Los reguladores de azufre con al menos 2 grupos tiol en la molécula se pueden describir parcialmente mediante la fórmula (I)



45 donde A representa una cadena de hidrocarburo con 3 a 16 átomos de carbono, en especial una cadena de hidrocarburo con 4 a 8 átomos de carbono, o un resto



donde n significa 0 o un número de 1 a 8, en especial 0 y 1 a 5, e Y representa una cadena de hidrocarburo con 2 a 16 átomos de carbono, que está substituida, en caso dado, con unidades

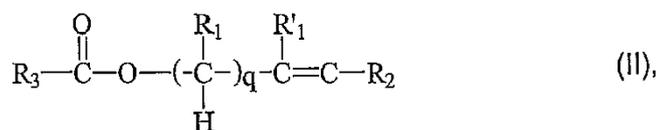


donde n' posee el mismo significado que n, y m representa 0 o un número de 1 a 8. Si se emplea un regulador de azufre orgánico, su contenido en la polimerización de la fase dura en la etapa A) asciende generalmente a un 0,05 hasta un 5 % en peso, preferentemente a un 0,1 hasta un 2 % en peso, referido a la fase dura A).

- 10 Como iniciadores radicalarios solubles en aceite (insolubles en agua) a) entran en consideración, a modo de ejemplo, compuestos peroxidicos y azoicos de este tipo (US-PS 2 471 959). Cítense, por ejemplo, peróxidos orgánicos, como peróxido de dibenzoilo, peróxido de laurilo, o perésteres, como per-2-etilhexanoato de t-butilo, además de compuestos azoicos, como azobisisobutironitrilo, entre otros iniciadores conocidos de este tipo. Los generadores de radicales con temperaturas de descomposición más elevadas se pueden emplear adicionalmente, por ejemplo, si se aumenta la temperatura hacia el final de la reacción para obtener una polimerización lo más completa posible.
- 15

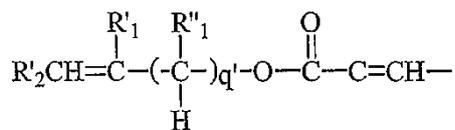
La fracción de iniciadores radicalarios solubles en aceite asciende en general a un 0,01 hasta un 5 % en peso, preferentemente a un 0,2 hasta un 3 % en peso, de modo especialmente preferente a un 0,5 hasta un 2,5 % en peso, referido a los monómeros en la etapa A).

- 20 Entiéndase por los reticulantes de injerto que se aplican preferentemente en la etapa B) monómeros con al menos dos unidades polimerizables, pero diferente reactividad en la molécula, o monómeros con al menos tres unidades polimerizables similares en la molécula (pudiéndose explicar presumiblemente la diferente reactividad de las unidades polimerizables similares en el último caso mediante el impedimento estérico de las unidades polimerizables remanentes, que se produce en el transcurso de la polimerización).
- 25 Ambos tipos de reticulantes de injerto (es decir, monómeros con al menos dos unidades polimerizables, pero diferente reactividad en la molécula, y monómeros con al menos tres unidades polimerizables similares en la molécula) mejoran la claridad de las masas de moldeo tenaces al impacto. Estos tipos de reticulantes de injerto mejoran la elaborabilidad termoplástica (por ejemplo la aptitud para extrusión) en comparación con otros reticulantes, como por ejemplo dimetacrilato de butanodiol.
- 30 Los reticulantes de injerto expuestos anteriormente, empleados de modo preferente, con al menos dos unidades polimerizables, pero diferente reactividad, se pueden representar mediante la fórmula general II



donde R₁ y R₂ representan hidrógeno y metilo, R₃ representa un resto





5 donde R_4 significa hidrógeno o metilo, y q y q' representan cero o uno, y R'_1 , R''_1 y R'_2 poseen el mismo significado que R_1 , o bien R_2 .

Cítense, por ejemplo, los ésteres alílicos, metalílicos y crotilílicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, como metacrilato de alilo y acrilato de alilo, así como los correspondientes ésteres metalílicos, crotilílicos y vinílicos. Como ejemplo de reticulantes de injerto con tres unidades polimerizables similares en la molécula cítese triacrilato de trimetilolpropano.

10 Además de los (met)acrilatos de polialquilo, las masas de moldeo pueden presentar otros polímeros. A éstos pertenecen poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliésteres, policarbonatos, cloruros de polivinilo. En este caso son (met)acrilatos de polialquilo. Estos polímeros se pueden emplear por separado o como mezcla. Por lo demás, estos polímeros se pueden presentar también en forma de copolímeros.

15 Si las masas de moldeo de deben dotar de acabado difuso, los polímeros en perlas presentan un índice de refracción n_D a 20°C distinto al de la matriz de polímero. En este caso, se mide la diferencia entre el índice de refracción de los polímeros de la matriz y el índice de refracción de los polímeros en perlas en la línea Na-D (589 nm) y a 20°C. Acondicionamientos difusos preferentes de las masas de moldeo según la invención presentan una diferencia de índice de refracción de al menos 0,01. Cuanto mayor es la diferencia, tanto más menor se puede seleccionar la fracción de polímeros en perlas en la masa de moldeo para obtener las mismas propiedades de dispersión.

20 Para un acabado difuso es esencial la diferencia de ambos índices de refracción. Por consiguiente, el índice de refracción de los polímeros matriz puede ser mayor o igual que el índice de refracción de los polímeros en perlas. Para el ajuste del índice de refracción se pueden emplear métodos conocidos. A modo de ejemplo, en la producción de los polímeros matriz o de los polímeros en perlas se pueden copolimerizar monómeros que contienen átomos de azufre.

25 Si se desea una óptica clara, el índice de refracción de la masa de moldeo se puede adaptar al índice de refracción de los polímeros en perlas, siendo posible también una adaptación de los polímeros en perlas. Esto se puede efectuar igualmente mediante selección de los comonómeros.

30 La fracción de polímeros en perlas en la masa de moldeo es dependiente del grado de estabilidad a grietas por tensión deseado, así como de la rugosidad superficial a obtener.

Las masas de moldeo pueden contener en general un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, preferentemente a un 1 % en peso hasta un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 10 % en peso hasta un 25 % en peso de polímeros en perlas, referido al peso total de la masa de moldeo, sin que se deba efectuar una limitación de este modo.

35 Las masas de moldeo según la invención comprenden

- a) al menos 70 partes en peso de agente de modificación de la tenacidad al impacto, que comprende al menos una fase de (met)acrilato de polialquilo,
- b) al menos un 8 % en peso de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo con un tamaño medio de partícula V_{50} en el intervalo de 30 a 70 μm , y
- 40 c) un 5 a un 20 % en peso de (met)acrilatos de polialquilo, preferentemente metacrilatos de polimetilo, con un peso molecular en el intervalo de 20000 a 350000 g/mol, dando por resultado los % en peso de los componentes a) a c) un 100 % en peso,

45 caracterizadas por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto es obtenible mediante una polimerización de al menos dos etapas, produciéndose en una primera etapa una fase dura A) con una temperatura de transición vítrea $T_g > 25^\circ\text{C}$, que comprende al menos un 70 % en peso de metacrilato de metilo, y añadiéndose a continuación en una segunda etapa monómeros de la fase viscosa B), cuyos polímeros poseen una temperatura de transición vítrea T_g de $< 25^\circ\text{C}$, y finalizándose la polimerización.

Según otro aspecto de la presente invención, masas de moldeo empleables de modo especialmente preferente comprenden

- 5 a) al menos 70 partes en peso de agente de modificación de la tenacidad al impacto, que comprende al menos una fase de (met)acrilato de polialquilo,
- b) al menos un 8 % en peso de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo con un tamaño medio de partícula V_{50} en el intervalo de 30 a 70 μm ,
- c) un 5 a un 20 % en peso de (met)acrilatos de polialquilo, preferentemente metacrilatos de polimetilo, con un peso molecular en el intervalo de 20000 a 350000 g/mol, y
- 10 d) un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 20 % en peso de aditivos, referido respectivamente al peso total de la masa de moldeo,

15 caracterizadas por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto es obtenible mediante una polimerización de al menos dos etapas, produciéndose en una primera etapa una fase dura A) con una temperatura de transición vítrea $T_g > 25^\circ\text{C}$, que comprende al menos un 70 % en peso de metacrilato de metilo, y añadiéndose a continuación en una segunda etapa monómeros de la fase viscosa B), cuyos polímeros poseen una temperatura de transición vítrea T_g de $< 25^\circ\text{C}$, y finalizándose la polimerización.

De modo especialmente preferente se emplean agentes de modificación de la tenacidad al impacto elaborables como termoplásticos a base de acrilato, que son obtenibles en especial mediante la polimerización en perlas descrita anteriormente.

20 Las masas de moldeo pueden contener aditivos habituales de todo tipo. A éstos pertenecen, entre otros, antiestáticos, antioxidantes, agentes desmoldeantes, agentes ignífugos, agentes lubricantes, colorantes, agentes rectificadores de fluidez, cargas, estabilizadores solares y compuestos de fósforo orgánicos, como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores frente a la intemperie y plastificantes.

25 Mediante las masas de moldeo son obtenibles cuerpos moldeados con una superficie lisa, que presentan excelentes propiedades. Los cuerpos moldeados especialmente preferentes comprenden al menos un 80 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 90 % en peso de la masa de moldeo descrita anteriormente.

A partir de las masas de moldeo descritas anteriormente, mediante procedimientos conocidos, como por ejemplo moldeo por inyección o extrusión, se pueden obtener cuerpos moldeados que se emplean, a modo de ejemplo, en la industria del mueble.

30 El grosor del cuerpo moldeado es dependiente de la aplicación. De este modo, las masas de moldeo según la invención se pueden extrusionar para dar láminas. Por lo demás, las masas de moldeo se pueden moldear para dar placas con las medidas habituales. Acondicionamientos especiales de los cuerpos moldeados según la invención presentan un grosor en el intervalo de 0,05 mm a 50 mm, preferentemente 0,1 a 25 mm.

Los cuerpos moldeados según la invención muestran excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Por lo demás, los cuerpos moldeados muestran una excelente estabilidad a grietas por tensión.

35 Según una forma especial de realización de la presente invención, los cuerpos moldeados pueden presentar una rugosidad superficial media R_z en el intervalo de 5μ a 70μ , en especial 5 a 50μ .

La rugosidad superficial media R_z se puede determinar según DIN 4768 con un aparato de medida Talysurf 50 de la firma Taylor, siendo R_z la rugosidad superficial media que resulta de los valores medios de rugosidades superficiales aisladas de cinco tramos de medida aislados sucesivos.

40 El módulo E de formas especiales de realización de los cuerpos moldeados según la invención es preferentemente mayor o igual a 1000 Mpa, de modo especialmente preferente mayor o igual a 1100 Mpa, medido según ISO 527-2 (1 mm/min; 23°C). El módulo E se puede aumentar, entre otros modos, mediante incremento de la fracción de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo, o bien (met)acrilatos de polialquilo con un peso molecular en el intervalo de 20000 a 350000 g/mol.

45 La resiliencia según Charpy, ISO 179, 1993 (Charpy 179/1 eU, a 23°C) de cuerpos moldeados preferentes asciende preferentemente al menos a $4,5 \text{ kJ/m}^2$, de modo especialmente preferente al menos $5,5 \text{ kJ/m}^2$. La resiliencia se puede aumentar, entre otros modos, mediante el incremento de la fracción de agente de modificación de la tenacidad al impacto.

La temperatura de reblandecimiento según Vicat, ISO 306, Aug. 1994 (16h/80°C; B50; instalación Mini-Vicat) asciende preferentemente al menos a 75°C, de modo especialmente preferente al menos 85°C.

A continuación se explica la invención detalladamente mediante ejemplos, sin que la invención se deba limitar de este modo.

5 A) Métodos de medida

Las propiedades térmicas se determinaron según Vicat con la instalación Mini-Vicat norma de ensayo ISO 306, Aug. 1994 (16h/80°C; procedimiento B50).

El módulo E se determinó según ISO 527-2 ((1 mm/min; 23°C).

10 El alargamiento de extensión, la tensión de extensión y el alargamiento de rotura nominal se determinaron según ISO 527 a 23°C.

Se midió la rugosidad superficial en cuerpos moldeados con un grosor de 3 mm. Se determinaron magnitudes de rugosidad Ra, Rz y Rmax según DIN 4768, empleándose los siguientes valores cut off: valores Ra <2 µm se determinan con un cut off de 0,8 mm, en el caso de Ra mayor que 2 µm con un cut off de 2,5 mm. las medidas de rugosidad se llevaron a cabo con el aparato de medida Talysurf 50 (fabricante: Rank Taylor Hobson GmbH).

15 La estabilidad a grietas por tensión se determinó mediante inmersión completa del cuerpo de moldeo durante 5 minutos en una mezcla de etanol-agua (proporción volumétrica: 90/10) a 23°C, valorándose visualmente las grietas producidas. A tal efecto se extrusionan cuerpos moldeados con un grosor de 3 mm, con una anchura de 3,5 cm y una longitud de 55 cm. Los cuerpos moldeados se plegaron y se colocaron en un depósito (diámetro 18,7 cm, altura 10 cm), que estaba cargado con una mezcla de etanol-agua. La estabilidad a grietas por tensión se valoró según el siguiente esquema:

20

-	Si se produjeron muchas roturas
o	Si se produjeron hasta 2 roturas
+	Si no se produjeron roturas

B) Producción de artículos de material sintético A

25 Para la producción de artículos de material sintético esféricos se empleó un estabilizador de Pickering de hidróxido de aluminio, que se produjo mediante precipitación a partir de sulfato de aluminio y disolución de sosa (disolución de carbonato sódico 1 N) inmediatamente antes del comienzo de la verdadera polimerización. A tal efecto se dispusieron en primer lugar 38 L de agua desionizada, 400 g de sulfato de aluminio y 8 g de complejante (Trilon A) bajo agitación (330 rpm) con un agitador propulsor en una caldera V4A de 100 L barrida con N₂, con tajamar, elemento térmico de Ni-Cr-Ni y calefacción de circulación. A continuación se efectúa la adición de 1760 g de disolución de sosa para la precipitación del hidróxido de aluminio, así como la adición del distribuidor auxiliar emulsionante K30 (4 g), disponible en la firma Bayer AG (sal sódica de un sulfonato de C15-parafina) y Polywachs 30 5000/6000 (4 g), disponible en la firma Höchst (polietilenglicol con un peso molecular en el intervalo de 5000-6000), disueltos respectivamente en 240 ml de agua desionizada. El valor de pH se situaba en aproximadamente 5,3 a continuación de la precipitación, mediante lo cual se obtuvo una distribución coloidal de estabilizador en agua.

35 A continuación se efectúa igualmente a temperatura ambiente la adición de una mezcla de monómeros constituida por 6900 g de metacrilato de metilo, 3000 g de estireno, 100 g de dimetacrilato de glicol, 200 g de peróxido de dilauroilo, 20 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo y 50 g de tioglicolato de 2-etilhexilo.

40 Se efectúa la fase de calefacción hasta una temperatura de 80°C, cerrándose herméticamente el reactor a una temperatura interna de caldera de 40°C, y deteniéndose la alimentación de N₂. En los siguientes 115 minutos, la temperatura interna aumenta hasta aproximadamente 87°C y la presión se incrementa de 0,70 a 0,92 bar. Tras el máximo de temperatura se calentó la mezcla de reacción a aproximadamente 87-88°C y se reagitó aproximadamente una hora a esta temperatura, reduciéndose la velocidad de agitación a 200 rpm. Después de

enfriar la mezcla de reacción se descomprimió la caldera a una temperatura de 46°C y a continuación se añadieron 400 ml de ácido sulfúrico al 50 %, mediante lo cual se transformó el hidróxido de aluminio en sulfato de aluminio soluble, y de este modo precipita el polímero en suspensión. Para la elaboración de las perlas se filtró la suspensión obtenida a través de un filtro de vacío de gres con paño filtrante, se lavó en medio neutro y se secó a 50°C aproximadamente 20 horas en armario térmico.

La distribución de tamaños se examinó mediante procedimientos de extinción de láser. Las partículas presentaban un tamaño medio V_{50} de 40,5 μm . Las perlas tenían una forma esférica, no pudiéndose determinar fibras. No se presentaba coagulación. A continuación, las partículas obtenidas de este modo se denominan partículas de material sintético A.

C) Ejemplos 1 a 6, así como ejemplo comparativo 1

Se produjeron diversos cuerpos moldeados mediante extrusión. A tal efecto se mezclaron diversos compuestos en una extrusora, representándose las composiciones de los compuestos en la tabla 1. Los compuestos comprenden las partículas de material sintético A descritas anteriormente, modificador de la tenacidad al impacto (producido según el documento DE-OS 3329765; que comprende un 57,6 % en peso de una fase dura constituida por un 98,3 % en peso de metacrilato de metilo y un 1,7 % en peso de acrilato de metilo, así como un 42,4 % en peso de una fase viscosa constituida por un 42,4 % en peso de acrilato de butilo, un 16 % en peso de estireno, un 5,8 % en peso de metacrilato de metilo y un 1,4 % en peso de metacrilato de alilo, disponible en la firma Röhm GmbH und Co. KG), una masa de moldeo de PMMA disponible en la firma Röhm GmbH y Co.KG (copolímero constituido por un 96 % en peso de metacrilato de metilo y un 4 % en peso de acrilato de metilo), así como ácido palmítico (disponible en la firma Merck, Darmstadt). Los datos de porcentaje en la tabla 1 se refieren al peso de los compuestos.

Para la extrusión se empleó una extrusora monohusillo (\varnothing 30er) de la firma Stork, ascendiendo la temperatura de la fusión en general a 240°C en la salida de la tobera.

Los cuerpos moldeados obtenidos se analizaron según los métodos descritos anteriormente. Los datos obtenidos se representan en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Composición			
Modificador de la tenacidad al impacto	75 %	81,5 %	83 %
Masa de moldeo de PMMA	24,8 %	6,3 %	7,8 %
Partículas de material sintético A		12 %	9 %
Ácido palmítico	0,2 %	0,2 %	0,2 %
Vicat 16h/80°C; B50 [°C]	88	84,6	
Estabilidad a grietas por tracción	-	0	0
	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Propiedades mecánicas			

ES 2 637 495 T3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
KSZ (Charpy) (23/50°C) [kJ/m ²]	9,8	6,1	6,9
Resistencia a la tracción (50mm/min;23/50°C) [Mpa]	37	30	30
Módulo E (1mm/min;23/50°C) [MPa]	1510	1350	1345
Alargamiento de extensión [%]	4,8	4,4	4,6
Tensión de extensión [MPa]	37	30	30
Alargamiento de rotura [%]	42	25	28
Rugosidad superficial			
Valor de rugosidad medio R _a [μm]	0,1	5,8	4,1
Rugosidad superficial media R _z [μm]	0,3	37,5	29,2
Rugosidad superficial máxima R _{max} [μm]	0,4	42,1	36,3

Tabla 1 (continuación)

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 6
Composición				
Modificador de la tenacidad al impacto	90,8 %	75 %	84,8 %	75 %
Masa de moldeo de PMMA	0 %	9,8 %	0 %	15,8 %
Partículas de material sintético A	9 %	15 %	15 %	9 %
Ácido palmítico	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
Vicat 16h/80°C; B50 [°C]		87,1		85,6
Estabilidad a grietas por tracción	+	0	+	0
Propiedades mecánicas				
KSZ (Charpy) (23/50°C) [kJ/m ²]	7,7	5,6	6,3	6,7
Resistencia a la tracción (50mm/min;23/50°C) [Mpa]	26	32	27	34
Módulo E (1mm/min;23/50°C) [MPa]	1182	1482	1250	1487
Alargamiento de extensión [%]	4,4	4,4	4,4	4,7
Tensión de extensión [MPa]	26	32	27	34
Alargamiento de rotura [%]	34	20	27	23
Rugosidad superficial				
Valor de rugosidad medio R _a [μm]	4,2	6,0	5,6	4,0
Rugosidad superficial media R _z [μm]	29,3	39,5	39,1	26,6
Rugosidad superficial máxima R _{max} [μm]	37,6	49,4	45,5	31,8

Sorprendentemente se muestra que, mediante el empleo del agente de mateado, se pueden obtener cuerpos moldeados con una alta estabilidad a grietas por tracción, una excelente resiliencia, así como un módulo E elevado, y una alta temperatura de reblandecimiento Vicat. La mejora de la estabilidad a grietas por tracción mediante el empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo resulta también, en especial, de la comparación del ejemplo comparativo 5 con los ejemplos 1, 2 y 6.

REIVINDICACIONES

- 1.- Empleo de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo con un tamaño medio de partícula V_{50} en el intervalo de 30 a 70 μm para la mejora de la estabilidad a grietas por tracción de masas de moldeo que comprenden (met)acrilato de polialquilo.
- 5 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que las masas de moldeo que comprenden (met)acrilato de polialquilo contienen al menos un modificador de la tenacidad al impacto.
- 3.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la masa de moldeo comprende al menos un 80 % en peso de (met)acrilatos de polialquilo.
- 10 4.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los (met)acrilatos de polialquilo de la masa de moldeo son obtenibles mediante polimerización de mezclas de monómeros, que comprenden al menos un 20 % en peso de metacrilato de metilo, referido a los monómeros.
- 5.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una parte de los (met)acrilatos de polialquilo son copolímeros con acción modificadora de la tenacidad al impacto.
- 15 6.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una parte de los (met)acrilatos de polialquilo son obtenibles mediante polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos un 90 % en peso de metacrilato de metilo, referido a los monómeros.
- 7.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos una parte de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo están reticulados.
- 20 8.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo son obtenibles mediante polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos un 50 % en peso de metacrilato de metilo, referido al peso de monómeros.
- 9.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo son obtenibles mediante polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos un 0,5 % en peso de monómeros reticulantes, referido al peso de monómeros.
- 25 10.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo presentan un índice de refracción n_D a 20°C distinto al de la masa de moldeo que comprende (met)acrilato de polialquilo.
- 30 11.- Empleo según la reivindicación 10, caracterizado por que la diferencia entre el índice de refracción de la masa de moldeo que comprende (met)acrilato de polialquilo y el índice de refracción de los polímeros en perlas, medido en la línea Na-D (589 nm) y a 20°C asciende al menos a 0,01.
- 12.- Empleo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las masas de moldeo comprenden al menos un 5 % en peso de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo.
- 13.- Masa de moldeo que comprende
- 35 a) al menos 70 partes en peso de agente de modificación de la tenacidad al impacto, que comprende al menos una fase de (met)acrilato de polialquilo,
- b) al menos un 8 % en peso de polímeros en perlas de (met)acrilato de polialquilo con un tamaño medio de partícula V_{50} en el intervalo de 30 a 70 μm , y
- c) un 5 a un 20 % en peso de (met)acrilatos de polialquilo con un peso molecular en el intervalo de 20000 a 350000 g/mol, dando por resultado los % en peso de los componentes a) a c) un 100 % en peso,
- 40 caracterizada por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto es obtenible mediante una polimerización de al menos dos etapas, produciéndose en una primera etapa una fase dura A) con una temperatura de transición vítrea $T_g > 25^\circ\text{C}$, que comprende al menos un 70 % en peso de metacrilato de metilo, y añadiéndose a continuación en una segunda etapa monómeros de la fase viscosa B), cuyos polímeros poseen una temperatura de transición vítrea T_g de $< 25^\circ\text{C}$, y finalizándose la polimerización.

- 14.- Masa de moldeo según la reivindicación 13, caracterizada por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto comprende una fase de (met)acrilato de polialquilo con una temperatura de transición vítrea T_g mayor que 25°C.
- 5 15.- Masa de moldeo según la reivindicación 13, caracterizada por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto se puede elaborar como termoplástico.
- 16.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada por que el agente de modificación de la tenacidad al impacto es obtenible mediante polimerización en perlas.
- 10 17.- Masa de moldeo según la reivindicación 13, caracterizada por que la polimerización de la fase dura A) en la primera etapa se efectúa en presencia a) de un iniciador radicalario soluble en aceite y b) de un regulador de azufre orgánico con al menos dos grupos tiol en la molécula.
- 18.- Masa de moldeo según la reivindicación 13 o 17, caracterizada por que la polimerización de los monómeros de la fase viscosa B) en la segunda etapa se efectúa bajo empleo de reticulantes de injerto en presencia de la fase dura formada primeramente.
- 19.- Cuerpo moldeado que comprende una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 13 a 18.
- 15 20.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 19, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta al menos un 80 % en peso de masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 13 a 18.
- 20 21.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 19 o 20, caracterizado por que el cuerpo moldeado, producido mediante extrusión, con un grosor de 3 mm, anchura de 3,5 cm y longitud de 55 cm, en estado plegado a 23°C en mezcla de etanol-agua (proporción volumétrica: 90/10) presenta a lo sumo 4 roturas, preferentemente menos de 3 roturas tras 5 minutos.
- 22.- Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta un módulo E según ISO 527-2 mayor o igual a 1000 MPa.
- 23.- Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta una temperatura de reblandecimiento según Vicat mayor o igual a 75°C.
- 25 24.- Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta una rugosidad superficial R_z de la placa en el intervalo de 4 a 70 μm .