

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 514**

51 Int. Cl.:

C08L 33/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2006 E 10154164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2192154**

54 Título: **Mezclas acrílicas**

30 Prioridad:

25.04.2005 GB 0508255

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

29.11.2017

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cumberland House, 15-17 Cumberland Place
Southampton, Hampshire SO15 2BG , GB**

72 Inventor/es:

**FRASER, IAN y
ROBINSON, IAN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 644 514 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

Mezclas acrílicas

- 5 La presente invención se refiere a mezclas acrílicas, de manera más específica, a mezclas de polímeros acrílicos de bajo peso molecular con polímeros acrílicos de alto peso molecular.
- 10 La mejora de la procesabilidad de polímeros acrílicos para varias aplicaciones es un área importante de investigación con muchos beneficios comerciales. En general, la procesabilidad de los polímeros se puede mejorar al incrementar el índice del flujo en estado fundido (MFI) y en la industria de los acrílicos esto se ha efectuado añadiendo varios copolímeros tales como acrilatos de alquilo o ácido metacrílico a un polímero de PMMA de alto peso molecular. Aunque se pueden lograr incrementos del MFI de esta manera también pueden dar como resultado reducción significativa en la temperatura de transición vítrea del polímero de PMMA con la restricción consecuente en su gama de aplicaciones tales como los que requieren resistencia de moderada a alta a la temperatura.
- 15 El documento EP 0588147 describe un procedimiento de mezclado de dos etapas principalmente para el uso con poliolefinas. El uso del procedimiento de mezclado de dos etapas es para eliminar los problemas de ojo de pez en el producto final. No se proporcionan pesos moleculares específicos.
- 20 Hwang y Cho, Department of Chemical Engineering, Pohang University, en una descripción en internet titulada "Effect of chain entanglement on the bulk strength of glass polymer" notifican la determinación de la densidad de entrelazamiento de cadena crítica usando estimaciones de dureza de fractura. Concluyen que el uso de un PMMA de bajo peso molecular afecta de manera adversa a la energía de fractura del polímero.
- 25 El documento WO 086/05503 describe mezclas de acrilatos de alquilo de alto y bajo peso molecular que se producen a partir del mismo monómero. Se mencionan (alq)acrilatos de alquilo solo como componentes de comonómero de un copolímero de alto o bajo peso molecular. El documento se refiere al uso de estas mezclas para adhesivos sensibles a presión.
- 30 El documento JP 56-008476 describe una composición de adhesivo sensible a presión preparada al mezclar (A) acrílico de bajo peso molecular tal como PMMA y (B) un polímero acrílico. La composición se reivindica para proporcionar adhesión mejorada a superficies rugosas.
- 35 El documento JP 07-174133 da a conocer mezclas de bajo y alto peso molecular que incluyen (alq)acrilatos de alquilo como el componente de alto peso molecular. El contenido de alto peso molecular es menos que el contenido de bajo peso molecular. La utilidad de las mezclas está en relación con rollos de baja dureza. El aditivo de bajo peso molecular se puede seleccionar de:
- 40 suavizantes,
plastificantes,
agentes de pegajosidad,
- 45 oligómeros, o
lubricantes.
- 50 El documento JP 07-174189 da a conocer un sistema similar al del documento JP 07-174133 pero lo aplica a la mejora del rendimiento de amortiguamiento de vibración.
- 55 El documento JP 54-23539 describe un tóner con un agente colorante, un copolímero acrílico y opcionalmente polímero de vinilo. El copolímero comprende de manera preferente (a) metacrilatos tales como metacrilato de metilo, (b) monómero de vinilo y (c) metacrilato de glicidilo (metacrilato de 2,3-epoxipropilo).
- 60 El documento EP 0144140 describe una mezcla para mezclarse con bentonita como un lodo de perforación. La mezcla comprende un polímero aniónico o no iónico soluble en agua de bajo peso molecular y un polímero aniónico de alto peso molecular. El componente de bajo peso molecular está por debajo de aproximadamente 50K (página 2, renglón 31) y el componente de alto peso molecular está por arriba de aproximadamente 500K. Los polímeros de ácido acrílico se dan como ejemplos de los componentes de bajo peso molecular (página 2, renglón 18) que tienen un peso molecular de hasta 40K. Se dan acrilatos de alquilo inferior (C₁₋₄) como ejemplos generales y se dan específicamente ácido acrílico y ácido metacrílico. La presencia de grupos ácidos puede ayudar a la solubilidad. No se dan a conocer mezclas de (alq)acrilato de alquilo.
- 65 El documento EP 1189987 B1 menciona que se puede lograr un conjunto particular de propiedades incluyendo ablandamiento Vicat deseable usando polímeros acrílicos de alto peso molecular, modificados por impacto, basados

en poli(met)acrilato reticulado, mezclados con polímeros acrílicos de menor peso molecular.

El documento US 6.388.017 se refiere a un procedimiento para poner en contacto un polímero base de etileno de distribución estrecha de peso molecular con un alto peso molecular tal que hay 0,1% → 10% en peso de moléculas con un peso molecular > 1 millón. Se menciona el mezclado como una posible ruta aunque se prefiere la copolimerización.

Los documentos US 5.306.775, US 5.319.029 y US 5.380.803 dan a conocer mezclas de poliolefina de alto y bajo peso molecular para mejorar la resistencia a la fractura, claridad, etc.

El documento FR 2749591 da a conocer una composición de limpieza para equipo de procesamiento de plástico. Hay dos componentes de PMMA:

(a) 95% - 25% p/p de un componente de pmma no termoplástico de alto peso molecular; y

(b) 5-75% p/p de un PMMA termoplástico.

En la descripción, el término alto peso molecular se define como "un peso molecular promedio de más de 500[K], de manera preferente más de 1.000 [K] daltons...".

De manera similar, la descripción define que el término "[PMMA] termoplástico... significa un [PMMA] que tiene un peso molecular promedio de 50[K] a 200 [K]...". El PMMA no termoplástico probablemente va a permanecer como un sólido durante el procedimiento de limpieza.

De acuerdo a un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición polimérica acrílica que comprende una mezcla fundida de un material acrílico termoplástico de alto peso molecular (HMWA) y un material acrílico termoplástico de bajo peso molecular (LMWA), al menos 70% p/p, basado en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alq C₁₋₈)acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y opcionalmente, hasta 20% p/p, basado en dicho (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{0-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y/o ácido (alq C_{0-C₈})acrílico, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40k Daltons y 1000k Daltons, al menos 70% p/p, basado en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{1-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y opcionalmente, hasta 20% p/p, basado en dicho (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{0-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y/o ácido (alq C_{0-C₈})acrílico, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de entrelazamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA.

De manera preferente, el primer polímero del HMWA y el segundo polímero del LMWA son iguales, es decir, si el primer polímero es (met)acrilato de metilo, el segundo polímero es (met)acrilato de metilo, etc. Igualmente, de manera preferente, el primer copolímero y el segundo copolímero son iguales, es decir, si el primer copolímero es acrilato de etilo, el segundo copolímero es acrilato de etilo, etc. De manera preferente, la relación del primer polímero: primer copolímero está dentro de ± 30% de la relación del segundo polímero:segundo copolímero, de manera más preferente dentro de ± 20%, de manera más preferente dentro de ± 10%.

De manera preferente, en la composición, uso, molde o producto según la invención, la relación en peso del primer polímero:primer copolímero está dentro de ± 30% de la relación del segundo polímero:segundo copolímero.

De manera preferente, la relación en peso de HMWA:LMWA en la composición es mayor que 1:1, de manera más preferente, al menos 6:5, de manera más preferente al menos 7:3.

De manera preferente, la composición polimérica acrílica comprende, en base al peso de la composición polimérica acrílica, hasta 55% p/p de LMWA y al menos 40% p/p de HMWA, de manera más preferente, hasta 15% p/p de LMWA y al menos 50% p/p de HMWA, de manera más preferente, hasta 10% p/p de LMWA y al menos 60% p/p de material de HMWA.

Por mezcla fundida se quiere decir una composición que se ha producido por el método de mezclado por fusión. Por mezclado por fusión se quiere decir un método de mezclado en estado fundido que reduce la no uniformidad de una composición binaria (o mayor) de diferentes polímeros (incluyendo polímeros que sólo difieren entre sí con respecto a su peso molecular). El mecanismo de mezclado es inducir movimiento físico de los ingredientes a una temperatura elevada (de manera preferente, T > transición vítrea, T_g, para todos los componentes poliméricos). Esto implica asegurar suficiente mezclado distributivo y dispersivo para permitir que los constituyentes de la mezcla se consideren como homogéneos. Esto requiere en consecuencia que los polímeros se sometan a mezclado convectivo por flujo laminar durante un tiempo suficientemente prolongado tal que el tiempo de residencia para los

polímeros en el procedimiento de mezclado exceda el tiempo para lograr la homogenización por este procedimiento. (De manera preferente, la buena práctica asegurará que el tamaño y forma de los componentes poliméricos que se van a mezclar sea ampliamente similar, ayudando de esta manera al mezclado dispersivo). Los procedimientos adecuados de mezclado pueden incluir extrusión en tornillo individual o tornillos gemelos, o a través del procedimiento de alimentación por tornillo en el moldeo por inyección.

Esta definición imposibilita el uso de mezclado mediante presión únicamente (aún si la temperatura se aumentara mucho por encima de la transición vítrea) o mezclado mediante mezclado en solución y evaporación eventual (C Rauwendaal Polymer Extrusion Hanser Publishers, Múnich (1994) ISBN 3 – 446 – 17960 – 7; página 322 & JM Deely and KF Wissbrun Melt Rheology and its role in plastics processing, Theory and Applications Van Nostran Reinhold, Nueva York (1990) ISBN 0-442-22099-5; página 480).

Las referencias a M_e en la presente se deben tomar como que se determinan por caracterización de reología de fusión torsional.

Esta caracterización se lleva a cabo de acuerdo a ASTM D4440. Específicamente, se debe asumir que M_e se determina para una muestra de polímero como sigue:

antes del montaje en el reómetro torsional, los discos de preforma sólidos se preparan y se secan en un horno a vacío durante la noche a 70°C, para eliminar la humedad residual. Entonces se montan entre placas paralelas de 25 mm de diámetro, en un reómetro rotacional Rheometrics RDAII.

El accesorio de prueba superior se baja para tocar el accesorio inferior a aproximadamente la misma fuerza normal que experimenta durante la prueba. Entonces, el indicador de separación se pone a cero. Entonces, el accesorio de prueba superior se levanta y el disco de muestra se coloca en el accesorio de prueba inferior.

La placa se baja suavemente sobre la superficie del disco, y entonces se calienta a una temperatura de típicamente 140°C, en tanto que se mantiene el ajuste de separación para un disco de muestra de 2 mm de grosor. Una vez que se ha fundido visiblemente el disco de polímero, la muestra en exceso de polímero que emerge del lado del cono y la placa se recorta, usando una cuchilla afilada. Entonces se aplican frecuencias torsionales entre 0,01 y 100 rads/s a una amplitud de esfuerzo fija de 5% a la muestra por el reómetro a esta temperatura fija. Durante este barrido de frecuencia, el módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento (elástico) y el módulo $G''(\omega)$ de pérdida (viscoso) se determinan a cada frecuencia.

La temperatura de la masa fundida se incrementa entonces a un valor de típicamente 20-30°C mayor que lo anterior, repitiéndose el procedimiento experimental. Normalmente se hacen mediciones a 230°C, hasta una temperatura máxima de típicamente 250°C.

La medición de los módulos de almacenamiento y de pérdida permite el cálculo de la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ usando la relación normal (ref LA Utraki Polymer Alloys and Blends, p134 Hanser Publishers (1990)): -

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}}{\omega} \quad [4a]$$

Los módulos de almacenamiento y de pérdida se sometieron entonces a una superposición de tiempo-temperatura a una temperatura de referencia de 230°C usando el programa informático Shiftt.exe, descrito conceptualmente y con el listado de código fuente por GV Gordon and MT Shaw Computer Programs for Rheologists, Hanser Publishers (1994).

Las "curvas maestras" resultantes se trazaron a una temperatura de referencia de 230°C, asumiendo una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 100°C, usando o bien $\tan \delta$ ($G''(\omega)/G'(\omega)$) o bien el módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento como los espectros de referencia que se van a sobreponer.

Las figuras [1-3] a continuación dan un ejemplo de los datos reológicos básicos para una muestra de prueba antes y después de la superposición a la curva maestra.

Figura [1]: Datos de reología torsional para una muestra de prueba medidos entre 0,01 y 100 Hz y entre 140 y 250°C.

Figura [2]: Datos de reología torsional en la forma de una "curva maestra" para la muestra de prueba, superpuestos a 230°C. Esto muestra el espectro reológico completo para este polímero entre las frecuencias de 10^{-2} y 10^7 rad/s.

Determinación de peso molecular de entrelazamiento de curvas maestras

El peso molecular de entrelazamiento se relaciona al módulo de corte de meseta, determinado a partir de los datos tal como se muestran en la figura (2), de acuerdo a la relación

5

$$M_e = k \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad [8]$$

10 donde ρ es la densidad de un polímero a la temperatura T . Los valores para el polímero de PMMA a temperaturas específicas se encuentran en FN Cogswell Polymer Melt Rheology Appendix 9 p156, Woodhead Publishing Ltd 1997), G_N^0 es el módulo de meseta y R es la constante de gas ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y k es una constante, cuyo valor es 4/5 (Definitions of entanglement spacing and time constants in the tube model RG Larson *et al* Journal of Rheology 47 p809 (2003)).

15 El módulo de meseta se puede obtener de una curva maestra como el valor del módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento de donde $\tan \delta$ alcanza un mínimo local (Ver S Wu "Chain Structure and entanglements" Journal of Polymer Science: Pt B Polymer Physics 27 p723 (1989)).

$$G_N^0 = G'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow \tan \delta = \min} \quad [9]$$

20 Tomando de esta manera los datos de la figura (2) y representando gráficamente la función $\tan \delta$ se permite la identificación de G_N^0 .

Figura [3], módulo G_N^0 de meseta calculado a partir de $G'(\omega)$ a $\tan \delta (=G''(\omega)/G'(\omega))_{\min}$. usando el conjunto de datos en la figura [2]. G_N^0 por esta definición es 0,46 MPa.

25

De manera preferente, las composiciones de la presente invención son termoplásticas y no son composiciones termoendurecibles. De manera preferente, las mezclas fundidas son mezclas fundidas homogéneas.

30 La composición puede incluir opcionalmente un segundo componente de HMWA o componente de HMWA adicional (definido de la misma manera que el primer HMWA anterior) que tiene un peso molecular promedio en peso mayor que el LMWA pero que puede ser mayor o menor que el/los otro(s) componente(s) de HMWA. Este segundo componente o componente adicional puede estar presente a un nivel, en base a la composición polimérica acrílica de al menos 5% p/p, de manera más preferente, al menos 10% p/p, y de manera más preferente, al menos 15% p/p. De manera preferente, dicho segundo HMWA o HMWA adicional tiene un peso molecular promedio en peso menor que el primer componente de HMWA. De otro modo, el segundo HMWA o HMWA adicional puede incluir cualquiera de las características preferidas del primer HMWA incluyendo cualquier relación relativa al LMWA tal como aquéllos de la naturaleza y proporción del tercer polímero y copolímero con respecto al segundo polímero y copolímero de LMWA.

40 Además, de manera preferente, el primer polímero del HMWA y el tercer polímero o polímero adicional del segundo HMWA o HMWA adicional son iguales. De manera preferente, el primer copolímero y el tercer copolímero son iguales. De manera preferente, la relación del primer polímero:primer copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la relación del tercer polímero:tercer copolímero, de manera más preferente, dentro de $\pm 20\%$, de manera más preferente dentro de $\pm 10\%$.

45

El HMWA (incluyendo el segundo componente de HMWA o componente de HMWA adicional cuando está presente) puede estar presente, en base al peso total de la composición polimérica acrílica, a un nivel de hasta 99% p/p, de manera más preferente, hasta 96% p/p, de la manera más preferente, hasta 94% p/p.

50 El LMWA puede estar presente, en base al peso total de la composición polimérica acrílica, a un nivel de al menos 1% p/p, de manera más preferente al menos 2% p/p, de la manera más preferente al menos 4% p/p.

El LMWA puede estar presente, en base al peso total de la composición polimérica acrílica, en el intervalo de 1-60% p/p, de manera más preferente 2-55% p/p, de la manera más preferente 4-51% p/p, específicamente 4-40% p/p, de manera más especial 4-30% p/p.

55

El HMWA (incluyendo el segundo componente de HMWA o componente de HMWA adicional cuando está presente)

puede estar presente, en base al peso total de la composición polimérica acrílica, en el intervalo de 99-40% p/p, de manera más preferente 98-49% p/p, de la manera más preferente, 98-70% p/p, especialmente 98-45% p/p, más especialmente 96-49% p/p, lo más especialmente 96-60% p/p o 96-70% p/p.

- 5 El HMWA y LMWA pueden formar conjuntamente 90% p/p, de manera más preferente, 95% p/p, de la manera más preferente, 99% p/p, especialmente de forma sustancial 100% p/p de los componentes derivados de monómero acrílico de la composición polimérica acrílica.

- 10 De manera preferente, el LMWA tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) en exceso de 11k Daltons, de manera más preferente en exceso de 15k Daltons, de la manera más preferente, en exceso de 20k Daltons. En algunas realizaciones, puede estar en exceso de 50k o incluso de 70k.

- 15 De manera preferente, el LMWA tiene un Mw menor de 150K, de manera más preferente menos de 70K, de la manera más preferente, menos de 65K. Un Mw especialmente preferido para el LMWA es menos de 40k, incluso de manera especialmente preferida es menos de 25k.

Los límites superiores y los límites inferiores tal como se definen en la presente para Mw de LMWA y Mw de HMWA se pueden combinar en cualquier combinación respectiva.

- 20 De manera preferente, el HMWA tiene un Mw en exceso de 50K Daltons, de manera más preferente, en exceso de 70K Daltons, de la manera más preferente, en exceso de 85K Daltons.

- 25 El primer componente de HMWA puede tener un Mw en exceso de 100K, de manera más preferente, 120K, de la manera más preferente 140K, en tanto que el segundo componente o componente adicional de HMWA puede tener un Mw en exceso de 50k, de manera más preferente en exceso de 60k, de la manera más preferente en exceso de 70K.

- 30 De manera preferente, el primero o segundo copolímero de (alq C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y/o ácido (alq C₀-C₈)acrílico, cuando está presente, comprende hasta 15 %p/p del copolímero de (alq)acrilato de alquilo, de manera más preferente hasta 10% p/p, de la manera más preferente hasta 8% p/p. El primer o segundo copolímero puede ser polímero de (alq C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ o ácido (alq C₀-C₈)acrílico o una combinación de los mismos y puede estar presente a niveles independientes en el LMWA o el HMWA.

- 35 De manera preferente, más de 80% p/p del HMWA o el LMWA es el (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo relevante, de manera más preferente, más de 90% p/p, de la manera más preferente, más de 95% p/p del LMWA o HMWA es el (co)polímero relevante.

- 40 De manera preferente, el HMWA y el LMWA forman conjuntamente más de 80% p/p de la composición polimérica acrílica, de manera más preferente, al menos 90% p/p de la composición polimérica acrílica, de la manera más preferente, al menos 95% p/p, especialmente 99% o 100% p/p de la composición polimérica acrílica.

- 45 El resto de la composición polimérica acrílica y/o el HMWA y/o el LMWA pueden consistir de aditivos adecuados, de manera preferente, aditivos no acrílicos. De manera preferente, los aditivos forman menos de 30% p/p, de manera más preferente, menos 20% p/p de la manera más preferente menos de 10% p/p y especialmente menos de 5% de dicha composición y/o el HMWA y/o el LMWA.

- 50 Los aditivos pueden incluir estabilizadores térmicos, estabilizadores de UV, agentes colorantes, agentes de control de brillo, agentes de difusión, retardador del fuego y lubricantes. De manera preferente, los aditivos no incluyen agentes de reticulación. De manera preferente, los acrilatos usados en la presente invención no incluyen grupos funcionales capaces de efectuar reticulación sustancial en la composición o en composiciones adicionales que comprenden la composición. De manera preferente, cualquier unidad de ácido acrílico que tenga grupos hidroxilo libres presentes en la composición no actúa como un agente de reticulación o no están presentes en cantidad suficiente para efectuar reticulación sustancial. En particular, las composiciones de la presente invención no incluyen de manera preferente niveles sustantivos de unidades de monómeros de vinilo o no acrílicas en las cadenas de polímero (diferentes de aquellas unidades de monómero de vinilo derivadas de monómeros acrílicos). De manera preferente, "monómeros acrílicos" o similares tal como se usa en la presente no incluye ningún nivel o un nivel sustantivo (por ejemplo, mayor de 1%) de monómeros de acrilonitrilo pero incluyen monómeros de (alq C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido y ácido (alq C₀-C₈)acrílico. De manera preferente, los monómeros acrílicos sustituidos o similares no incluyen ningún sustituyente (o si es así, no tienen un nivel sustantivo en los monómeros) capaz de efectuar reticulación con el mismo sustituyente o un sustituyente diferente en una unidad de monómero acrílico de un cadena polimérica vecinal o la misma cadena polimérica. En particular, las unidades de monómero acrílico de los polímeros y copolímeros de la presente invención no incluyen ningún nivel sustantivo de unidades de monómero con sustituyentes de grupos glicídilo o hidroxilo (diferentes de ácido (alq)acrílico). Por sustantivo, tal como se usó anteriormente se quiere decir menos de 5% p/p en el HMWA o LMWA, de manera más preferente, menos de 1% p/p, de la manera más preferente, menos de 0,1%, especialmente, menos de 0,01% p/p, más especialmente 0,001% p/p.

La composición polimérica acrílica también puede formar el polímero base de un sistema adicional, que requiere un polímero base tal como un polímero modificado por impacto o una resina disuelta o dispersada en un disolvente.

5 Por consiguiente, la invención se extiende en un segundo aspecto a una composición acrílica que comprende

(a) una composición polimérica acrílica de acuerdo al primer aspecto de la presente invención, y

(b) un disolvente adecuado.

10 De manera preferente, la relación p/p de disolvente (b):polímero (a) en dicho segundo aspecto está entre 10:90 y 60:40, de manera más preferente, 20:80 y 50:50, de la manera más preferente entre 30:70 y 45:55.

15 Un disolvente adecuado es acetato de n-butilo.

La modificación de las combinaciones modificadas por impacto de poli(met)acrilato reticulado con un componente de bajo peso molecular se conoce a bajos niveles de poli(met)acrilato reticulado. Sin embargo, sorprendentemente, los inventores han descubierto propiedades ventajosas, por ejemplo, alta Tg a niveles mucho más altos de modificadores de impacto.

20 Por consiguiente, en un tercer aspecto, la invención se extiende a una composición de polímero acrílico modificado por impacto que comprende

(a) un polímero de base de acuerdo con la composición polimérica acrílica del primer aspecto de la presente invención y (b) un modificador de impacto de núcleo-cubierta, de manera preferente, que se ha combinado con el mismo.

25 De manera preferente, la relación p/p of (a):(b) en el tercer aspecto es de entre 30:70 y 90:10, de manera más preferente, entre 40:60 y 80:20, de la manera más preferente entre 50:50 y 70:30.

30 Niveles particularmente preferidos de componente (b) en la composición de polímero acrílico modificado de entrada están en el intervalo de 7-50% p/p, de manera más preferente de 30-50% p/p, de la manera más preferente de 32-40% p/p.

35 Las partículas de núcleo-cubierta adecuadas son partículas separadas preparadas por copolimerización de injerto de múltiples etapas normalmente por técnicas de polimerización en emulsión, teniendo cada una una estructura de múltiples capas y se usa en general para mejorar la resistencia al impacto de los polímeros tal como materiales acrílicos. Están disponibles una amplia variedad de estas partículas que difieren en el tipo de copolímeros a partir de los cuales se preparan y el número y volumen de cubiertas presentes alrededor del núcleo. Típicamente, el núcleo está constituido de un homo o copolímero de metacrilato y la primera cubierta proporciona el material tipo caucho que tiene una Tg baja, típicamente preparado a partir de un copolímero de acrilato de alquilo/estireno. Esta cubierta frecuentemente se formula para proporcionar un carácter tipo caucho para modificación de impacto en tanto que se ajusta en el índice de refracción con el sustrato acrílico en el cual se va a incorporar. Un tipo preferido de copolímero para formar la cubierta se basa en acrilato de n-butilo y un comonomero aromático, por ejemplo, estireno o un derivado del mismo. También puede estar presente una segunda coraza o coraza posterior. Muchas partículas de núcleo-coraza adecuadas están comercialmente disponibles, por ejemplo, IR441 disponible de Mitsubishi Rayon Co., y algunas calidades comercialmente disponibles de materiales de moldeo acrílicos incluyen materiales similares pre-combinados en el polímero. Una partícula de núcleo-cubierta adecuada se describe en el documento WO 96/37531, los contenidos de la cual se incorporan como referencia, y comprenden un núcleo de polímero (met)acrílico, una primera cubierta que comprende un polímero de Tg baja que comprende 0 – 25% en peso de un monómero estirénico y 75 – 100% en peso de un monómero acrílico, el monómero (met)acrílico que es capaz de formar un homopolímero que tiene una Tg en el intervalo de -75 a -5°C, representando la primera cubierta al menos 65% en volumen del volumen combinado del núcleo y la primera cubierta, (como se determina por microscopía electrónica de transmisión, para identificar la cubierta por tinción, y asumiendo esfericidad de las partículas y usando $\frac{4}{3} \pi r^3$ para determinar el volumen del núcleo y núcleo/cubierta) y opcionalmente una segunda cubierta que comprende un segundo polímero (met)acrílico que puede ser igual o diferente del primer polímero (met)acrílico y el núcleo y la primera cubierta contienen conjuntamente de 0,5-1,0% en peso de un reticulador de injerto.

60 Una técnica y un instrumento adecuados de microscopía electrónica de transmisión es CM12 TEM de Philips.

65 La presente invención se refiere opcionalmente a composiciones poliméricas acrílicas que están sustancialmente libres de modificador de resistencia a impacto derivado de poli(met)acrilatos reticulados ya sea pre-mezclados en el componente de alto peso molecular o combinados de otro modo con éstos, opcionalmente, libres de tal modificador de resistencia a impacto pre-mezclados en cualquiera de los componentes. De hecho, en una realización se contempla una composición de polímero acrílico sustancialmente libre de modificador de impacto. Por sustancialmente libre se quiere decir menos de 1% p/p de la composición polimérica acrílica de un modificador de

resistencia a impacto, más preferiblemente menos de 0,5% p/p, de la manera más preferente menos de 0,1% p/p.

Ventajosamente, sin embargo, la adición de un componente de modificador de impacto cuando se usa en la presente invención puede llevarse a cabo en un procedimiento de una etapa, es decir el HMWA, el LMWA y el componente de modificador de impacto pueden mezclarse entre sí en las cantidades apropiadas en una única etapa de mezclado por fusión en la que se introducen en la fase de mezclado por fusión como componentes separados.

Sin embargo, como alternativa, el componente modificador de impacto puede mezclarse previamente con el LMWA antes de mezclar por fusión el LMWA modificado por impacto con el HMWA. La ventaja de este enfoque es que las propiedades del LMWA modificado por impacto tendrán más en común con el HMWA y de ese modo será más fácil procesarlo y mezclarlo por fusión con el mismo. Mediante esta ruta es más probable que las condiciones de mezclado óptimas tales como la temperatura para cada componente estén más próximas.

Por tanto, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de mezclado por fusión de una composición de polímero acrílico modificado por impacto de acuerdo con el tercer aspecto de la invención que comprende las etapas de:

mezclar por fusión los siguientes componentes separados en una única etapa de mezclado por fusión:

un HMWA de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención;

un LMWA de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención;

un modificador de impacto de núcleo-cubierta.

Como una alternativa adicional todavía, el modificador de impacto puede mezclarse con una composición de polímero acrílico mezclado previamente del primer o cualquier aspecto de la invención. Ventajosamente, mediante este medio, una composición polimérica acrílica de la invención puede modificarse por impacto tras la producción.

Para evitar dudas, las referencias al mezclado o mezclado por fusión en la presente incorporan opcionalmente una fase del mezclado en tambor antes de la fase de fusión.

El HMWA y el LMWA son, de manera preferente, polímeros de una sola fase simple, producidos típicamente por el mismo procedimiento de polimerización. Antes del mezclado pueden estar en cualquier forma adecuada para el mezclado tal como perlas, aglomerados o gránulos. Los procedimientos adecuados para la producción del HMWA o LMWA incluyen polimerización a granel y polimerización en suspensión. Aunque, el HMWA y/o el LMWA se pueden producir por polimerización en emulsión, de manera preferente no se producen así puesto que el procedimiento introduce etapas adicionales innecesarias en el procedimiento, puede introducir polímeros de fase no individual y no da como resultado fácilmente tamaños de perlas o gránulos ajustados con un HMWA/LMWA no polimerizado en emulsión.

De manera sorprendente, una mezcla fundida polimérica de acuerdo con cualquiera de los aspectos de la presente invención tiene un índice de flujo de fusión (MFI) mucho mayor y Tg comparable en comparación con el HMWA en aislamiento.

Puesto que la Tg se mantiene a un nivel comparable al HMWA, las composiciones se pueden usar en una variedad de aplicaciones similares pero con procesabilidad mejorada debido al MFI más alto. Por ejemplo, se puede mantener procesabilidad comparable con tiempos de ciclo reducidos, reduciendo de este modo el costo de producción. De manera ventajosa, la invención también proporciona ventajas de procesamiento puesto que las mezclas con alta Tg requieren menos tiempo de procesamiento, es decir, tiempo de enfriamiento durante el procesamiento. Velocidades más rápidas de enfriamiento de las partes de la herramienta por lo tanto se pueden lograr con la invención. Adicionalmente, se puede lograr integridad estructural a mayores temperaturas finales de las partes, reduciendo de forma efectiva los tiempos del ciclo de enfriamiento. Una aplicación donde esto es ventajoso es en las aplicaciones de moldeo de secciones gruesas que requieren polímeros de alto flujo de fusión. Estos polímeros de alto flujo de fusión se pueden desmoldar más rápidamente si la Tg del polímero es mayor.

Por consiguiente, la invención se extiende en otro aspecto al uso de los polímeros de la invención en los procedimientos de moldeo y desmoldeo de secciones gruesas así como a moldes de secciones gruesas de composiciones de la invención. Por moldes de secciones gruesas se quiere decir un grosor promedio de producto moldeado de entre 3 mm y 100 mm, de manera más preferente, entre 5 mm y 50 mm, de la manera más preferente, entre 5 mm y 20 mm. Especialmente preferidas son las secciones en el intervalo de 5-10 mm. La sección gruesa también puede extenderse a productos en donde cualquier parte de la sección sea de más de 3 mm en la superficie más cercana del producto, de manera más preferente más de 4 mm, de la manera más preferente más de 5 mm, y especialmente mayor que 6 mm. La invención también se extiende a productos poliméricos moldeados de sección gruesa producidos a partir de una composición de acuerdo con cualquiera del 1^{er}, 2^o y 3^{er} aspecto de la presente invención.

La invención se extiende a una composición de moldeo de tiempo del ciclo reducido que comprende una composición tal como se reivindica.

- 5 La invención se extiende a una composición de moldeo de tiempo de enfriamiento reducido que comprende una composición tal como se reivindica.

Otra ventaja de la capacidad para incrementar el MFI significa que se pueden producir nuevos polímeros con propiedades únicas. Los polímeros con alta Tg/alto MFI son particularmente útiles en aplicaciones de exposición térmica tal como aquellos de accesorios de iluminación. Las aplicaciones de exposición térmica son aplicaciones que pueden exponer el producto moldeado final a temperaturas en exceso de 50°C, más típicamente, en exceso de 70°C. Por lo tanto, estas mezclas poliméricas son útiles al proporcionar flexibilidad mejorada de diseño en aplicaciones de iluminación u otras aplicaciones donde el polímero se expone a una fuente de calor cercana.

- 10
15 Por lo tanto, de acuerdo a un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un producto polimérico moldeado que comprende una composición polimérica acrílica de acuerdo al primero, segundo o tercer aspecto de la presente invención. El producto moldeado se puede moldear por inyección o moldear por extrusión.

El incremento en el MFI también debe proporcionar una viscosidad reducida en aplicaciones de revestimiento que significa que se puede usar más polímero sin incrementar la viscosidad o una viscosidad reducida se puede encontrar con la misma cantidad de polímero.

20 Por consiguiente, en un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición acrílica de acuerdo con cualquiera de los aspectos de la presente invención para proporcionar una composición mezclada por fusión de mayor MFI o producto polimérico moldeado (en comparación con el HMWA no mezclado con el LMWA).

De manera preferente, la invención también proporciona una composición mezclada por fusión de alto Tg o producto polimérico moldeado.

30 La alta Tg y/o mayor MFI se pueden someter a prueba por el siguiente método. La Tg y el MFI para el polímero normal se establecen por medios convencionales. Para evitar la duda, la referencia a MFI en la presente son referencias a MFI en gramos/10 minutos determinado a 230°C con un peso de 3,8 kg de acuerdo con ASTM D1238-98, Procedimiento A.

35 Los aditivos de bajo peso molecular se mezclan en el polímero normal a un nivel tal que provoca de manera preferente un incremento en el índice de flujo de fusión del polímero normal, de por ejemplo 15 g/10 min. Si la Tg se mide para un incremento de MFI de 15 g/10 min, se encuentra experimentalmente que la Tg solo sufrirá típicamente una disminución en el intervalo de 1 a 15°C, más típicamente 2-12°C, lo más típicamente 4-10°C, mediante esta ruta. Aún con un incremento en el MFI de 25 g/10 min, la Tg se reduce solo típicamente en 1-20°C, más típicamente, 2-15°C, los más típicamente 4-12°C. De manea preferente, para cada incremento de MFI de 5-10 min, la reducción en la Tg es de menos de 5°C, típicamente esto es el caso hasta MFI muy altos, por ejemplo hasta 35 g/10 min, 40 ó 45 g/10 min.

45 Esta mejora distingue la invención del método alternativo de incrementar el índice de flujo de fusión por la misma cantidad (por ejemplo, 15 g/min). Esto se hace manteniendo constante el peso molecular pero incrementando el nivel de comonomero de acrilato usado del copolímero. Esta estrategia alternativa provoca un incremento en el MFI de 15 g/10 min a costa de una supresión en la transición vítrea del orden de más de 15°C.

50 Por lo tanto, se puede tomar una mayor Tg como una Tg en un (co)polímero de prueba de la invención que es mayor que aquella para un copolímero comparativo con el mismo MFI que se deriva del mismo tipo y cantidad equivalente de monómero(s) de (alq C₁-C₈) acrilato de alquilo C₁-C₁₂ pero una mayor cantidad de monómero(s) de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ para dar de este modo el incremento de MFI necesario y que no es un HMWA y MLWA mezclados por fusión de acuerdo con la invención en donde la "cantidad equivalente" del alq C₁-C₈ acrilato de alquilo C₁-C₁₂ es la misma cantidad reducida por el incremento proporcional en la cantidad de acrilato alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo, por ejemplo si el copolímero comparativo comprende 5% p/p de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ más que el polímero de prueba, entonces el alq C₁-C₈ acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo se reduce en un 5% p/p.

60 De manera preferente, a un MFI de la mezcla de polímero entre 30-50 g/min, la Tg está de manera preferente entre 80°C-110°C, de manera más preferente, 85°C-110°C, de la manera más preferente, 90°C-110°C.

Las referencias a Tg se deben tomar en la presente como que se determinan usando el procedimiento de DSC de ASTM E1356-98, temperatura de comienzo extrapolada en 2º recalentamiento a menos de que se indique de otra manera.

De acuerdo a un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una composición polimérica acrílica que comprende las etapas de:

5 a) poner en contacto un material acrílico termoplástico de alto peso molecular (HMWA) con un material acrílico termoplástico de bajo peso molecular (LMWA);y

b) mezclar dicho HMWA y LMWA a una temperatura elevada hasta que se produzca una mezcla fundida;

10 en donde dicha temperatura elevada está por encima de la temperatura de transición vítrea tanto del HMWA como del LMWA.

Las etapas a) y b) pueden tener lugar de manera secuencial o de manera simultánea. De manera preferente, la composición polimérica acrílica está de acuerdo con la que se define por cualquiera de los otros aspectos de la presente invención.

15 El mezclado por fusión se puede llevar a cabo por técnicas de moldeo por inyección o extrusión.

La invención ahora se ilustrará por los ejemplos anexos. La figura 1 muestra resultados comparativos con cantidades equivalentes de aditivos de acrilato de alquilo y ácido metacrílico. Estos resultados también se muestran en la tabla 1.

Parte experimental

Polimerización

25 Se elaboraron muestras poliméricas por polimerización por suspensión con radicales libres convencional, dando como resultado un polímero de perlas de composición química y distribución de peso molecular dados. Los polímeros de perlas se secan en un horno a vacío durante la noche a 70°C, para eliminar toda la humedad residual.

Mezclado por fusión

30 Se prepararon mezclas de diferentes polímeros de perlas de peso molecular homogéneo, al pesar primero una cantidad conocida de cada polímero usando una balanza de bandejas. La cantidad correcta de cada polímero que constituye la composición de mezcla se mezcló en tambor en una bolsa de plástico durante aproximadamente cinco minutos para asegurar dispersión completa de los componentes. La mezcla mezclada en tambor se colocó entonces en un recipiente metálico nuevo y se secó en un horno a vacío durante noche a 70°C para eliminar cualquier humedad residual.

40 Las mezclas mezcladas en tambor secas se consolidaron en una corriente de fusión continua extruída a través del uso de una mezcladora-microextrusora de tornillos gemelos DSM (volumen de 15 cm³), calentada en todas las zonas a 230°C, (mucho mayor que la transición vítrea a aproximadamente 100°C) con una velocidad de tornillo al menos 60 rpm. Los tiempos de residencia a través de la extrusora se eligieron para asegurar la homogenización de la corriente de fusión. El "cordón" de polímero se tiró y fracturó mecánicamente en trozos de aproximadamente cinco mm de longitud usando una herramienta trituradora de procesamiento de polímeros convencional.

Descripción del método de prueba de MFI

50 El índice de flujo de fusión mide la velocidad de extrusión del termoplástico a través de una boquilla circular a una temperatura preestablecida y carga fija. La cantidad de polímero que se extruye en un tiempo establecido se muestrea, y se determina el peso del producto extruido enfriado. A partir de esto se determina el índice de flujo de fusión. Es un método simple para medir el flujo de un polímero fundido, por lo tanto la procesabilidad del polímero a una temperatura fija.

55 Se cargan aproximadamente 5-8 g de polímero en el barril del aparato de flujo fundido (Davenport 730A/77CR) que se calienta a una temperatura especificada. Entonces se aplica un peso al embolo que fuerza el polímero fundido a través de la boquilla circular. La prueba empieza una vez que la carga aplicada fuerza el émbolo más allá de una marca trazada, y la prueba termina tras un intervalo de tiempo establecido. El polímero que se extruye de la boquilla durante este periodo de tiempo establecido, se deja enfriar y se pesa.

60 El método de prueba y el aparato usado en la prueba se describe en más detalle en ASTM D1238 – procedimiento A. Los valores usados para el PMMA y las muestras mezcladas en esta prueba fueron

Temperatura (10 mm por encima de la boquilla) = 230°C

65 Carga aplicada = 3,8 kg

Diámetro de boquilla circular = 2,0955 +/- 0,0051 mm

Duración de prueba = 10 minutos

5 Peso = gramos

Velocidad de flujo = gramos/10 minutos

Determinación del peso molecular

10 El peso molecular, Mw, se caracterizó usando cromatografía de exclusión molecular (también denominada como cromatografía de permeación en gel, GPC), usando un sistema calibrador de Polymer Laboratories, con patrones de PMMA.

15 La calibración de la GPC requirió el procedimiento siguiente. Se hicieron soluciones patrón de PMMA usando 15 mg de ya sea Mp de 10,3k o Mp de 107k disueltos en 10 ml de cloroformo que contiene 5-10 µl de marcador de MMA. Se colocaron aproximadamente 5 mg de cada patrón en un frasco, se disolvieron en 10 ml de cloroformo que contiene 5-8 µl de marcador de flujo de MMA, se filtró y se transfirieron 1-2 ml en viales de autoinyector de muestras para evaluación.

20 Se analizaron los polímeros de prueba como sigue. Se pesaron 25-30 mg de polímero en un vial, y se añadieron 10 ml de cloroformo. La mezcla se agitó hasta que se disolvió. Las muestras se filtraron a través de un filtro de PTFE/jeringa de 0,2 µm, sin usar presión excesiva antes del análisis.

25 La muestra polimérica se disolvió en el cloroformo a una temperatura de 30°C. El volumen de inyección en la GPC estaba entre 1 y 5 microlitros. Se usó una velocidad de flujo de 1 ml / min. Se realizó la determinación del peso molecular, Mw, automáticamente usando el software analítico usado por el instrumento.

30 Se midieron los pesos moleculares en cloroformo en relación con el patrón de PMMA usando equipo de GPC equipado con un detector infrarrojo ajustado a la absorción de carbonilo a 5,90 micrómetros. Se determinaron los niveles de monómero residual al reprocesar los datos no procesados usando software de LG/GC. El equipo y software de GPC se suministró por Polymer Laboratories Limited.

Disolvente	Cloroformo
Velocidad de flujo	1 ml min-1
Concentración de muestra	25 mg/10 ml
Temperatura	30°C
PC	IBM Compatible

35 Cálculo de volumen de núcleo-cubierta

Los especímenes (de polímero modificado por impacto) se cortaron para producir caras de bloque para el seccionado posterior. Entonces se colocaron en una solución recién preparada de tricloruro de rutenio en hipoclorito de sodio acuoso. La reacción resultante produce tetróxido de rutenio y da lugar a tinción preferencial de cualquier insaturación presente en el sistema. La tinción da contraste mejorado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM), ayudando de este modo a la interpretación. Los bloques se sumergieron en el medio de tinción durante una hora antes de que se eliminaran, se lavaron con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente. Después de alinear en un ultramicrotomo, Reichert Ultracut E, se tomaron y examinaron secciones de aproximadamente 50 nm en un CM12 TEM de Philips.

45 Caracterización de transición vítrea

La Tg de transición vítrea para cada polímero se caracterizó usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), usando el procedimiento resumido en ASTM E1356-98. El método de caracterización de Tg usado es la temperatura de comienzo extrapolada en el segundo recalentamiento.

55 El equipo usado fue un controlador TC15 TA de Mettler Toledo, con una geometría de bandeja circular de aproximadamente 5 mm de diámetro por 1 mm de profundidad, hecha de aluminio, con un espesor nominal de 15 µm. Las muestras se calentaron a una velocidad de barrido de 20°C / min. Se hicieron mediciones usando nitrógeno de pureza > 99,9%, y 50 ml/min como la velocidad de flujo. No hubo indicaciones de ninguna reacción secundaria durante la medición de transición vítrea. Después del primer calentamiento, se enfrió la bandeja usando nitrógeno líquido antes del recalentamiento usando las condiciones anteriormente descritas.

60 Algunas muestras (como se indica) se analizaron para determinar la Tg usando temperatura de termodeformación (HDT) bajo una deformación de 1,82 MPa usando ASTM D648.

ES 2 644 514 T3

	Polímero base 1	Polímero base 2	Polímero base 3
Monómero principal % p/p	MMA 97	MMA 97	MMA 97
Segundo monómero % p/p	EA 3	EA 3	EA 3
Mw (k)	90	142	22,1
Mn (k)	41	67	9,4
Forma de producto	Polvo	Polvo	Polvo
Tg° (C) vía DSC	106,7	110,3	96,3
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	5,4	1,2	No medible

Los polímeros base 1-3 se usan en los ejemplos de mezclado a continuación

Ejemplos de polímero base comparativos 4-8

5

	Polímero base 4	Polímero base 5	Polímero base 6
Monómero principal % p/p	MMA 99	MMA 98.5	MMA 95
Segundo monómero % p/p	EA 1	EA 1.5	EA 5
Mw (k)	90	90	90
Mn (k)	45	45	45
Forma de producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía HDT	100.4	98,5	92,8
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	3,6	4,3	6,0

	Polímero base 7	Polímero base 8
Monómero principal % p/p	MMA 90	MMA 86
Segundo monómero % p/p	EA 10	EA 14
Mw (k)	88	90
Mn (k)	41	45
Forma de producto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía HDT	82,8	75,9
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	15,5	27,0

	Compuesto 9	Compuesto 10	Compuesto 11
Polímero base	1	1	1
Partes	95	90	85
Polímero base	3	3	3
Partes	5	10	15
Polímero base	-	-	-
Partes	-	-	-
Mw (k)	85,0	82,5	77,4
Mn (k)	32,8	31,9	29,1
Forma de producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía DSC	106,1	104,2	102,4
MFI (g/10 min) a 230°C /3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	6,1	7,4	8,5
Comentarios	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (1 y 3)

	Compuesto 12	Compuesto 13	Compuesto 14
Polímero base	1	2	2
Partes	50	50	33
Polímero base	3	3	1
Partes	50	50	34
Polímero base	-	-	3
Partes	-	-	33
Mw (k)	68,3	83,9	98,0

ES 2 644 514 T3

Mn (k)	22,9	21,1	30,4
Forma de producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía DSC	105,1	100,7	104,7
MFI (g/10 min) a 230°C/ 3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	32,51	19,8	11,53
Comentarios	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (2 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímeros base (1, 2 y 3)

	Compuesto 15	Compuesto 16	Compuesto 17
Polímero base	2	2	2
Partes	20	60	90
Polímero base	1	1	3
Partes	60	20	10
Polímero base	3	3	-
Partes	20	20	-
Mw (k)	82,3	97,2	115,6
Mn (k)	24,0	26,3	36,8
Forma de producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía DSC	103,9	104,8	104,3
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	9,14	4,35	1,82
Comentarios	Compuesto preparado a partir de mezcla ternaria de polímeros base (1, 2 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla ternaria de polímeros base (1, 2 y 3)	Compuesto preparado a partir de mezcla ternaria de polímeros base (2 y 3)

Los polímeros 9-17 de compuestos de ejemplo son mezclas binarias o ternarias de los polímeros base 1-3 y logran flujo de fusión mejorado sin reducir significativamente la transición vítrea (como se mide por DSC).

5

	Compuesto 18	Compuesto 19
Polímero base	1	1
Partes	60	54
Polímero base	-	3
Partes	-	6
Modificador de impacto	Si	Si
Partes	40	40
Mw (k)	90	90
Mn (k)	41	41
Forma de producto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) vía HDT	67,3	68,0
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/2,095 mm de boquilla	0,89	1,11
Comentarios	Compuesto preparado a partir de mezcla binaria de polímero base 1 y modificador de impacto	Compuesto preparado a partir de mezcla ternaria de polímeros base 1 y 3 y modificador de impacto

El polímero 19 de compuestos de ejemplo es una mezcla binaria modificada para el impacto de los polímeros 1 y 3 y logra flujo de fusión mejorado sin reducir significativamente la reducción vítrea (como se mide por DSC), en comparación con el ejemplo 18.

10

Los valores de MFI y Tg para estos ejemplos se midieron y los resultados se muestran en la figura 4. Como se puede ver, el nivel de Tg de los polímeros mezclados de alto/bajo MW son notablemente mayores que los polímeros para una mejora correspondiente de MFI.

15 Figura 4: Gráfica de MFI frente a Tg para polímeros listados en los ejemplos anteriores. Los valores de Tg se midieron por DSC o HDT (ver información en ejemplos para detalles).

Se dirige la atención a todos los artículos y documentos que se presentan simultáneamente con o anteriores a esta memoria descriptiva en conexión con esta solicitud y están abiertos a inspección pública con esta memoria

descriptiva, y el contenido de todos estos artículos y documentos se incorporan en la presente como referencia.

5 Todas estas características dadas a conocer en la memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjuntos) y/o todas las etapas de cualquier método o procedimiento que se describa, se pueden combinar en cualquier combinación, excepto combinaciones donde al menos algunas de estas características y/o etapas se excluyan mutuamente.

10 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjuntos) se puede reemplazar por características alternativas que sirven para el mismo propósito, un propósito equivalente o similar, a menos que se señale expresamente lo contrario. De esta manera, a menos que se señale expresamente lo contrario, cada característica descrita es un ejemplo solo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

15 La invención no se restringe a los detalles de la/las realización/realizaciones anterior(es). La invención se extiende a cualquier característica novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las descritas en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación anexa, resumen y dibujo adjuntos) o a cualquier combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o procedimiento descrito de este modo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero acrílico modificado por impacto que comprende:

- 5 a. un polímero de base de una composición polimérica acrílica que comprende una mezcla fundida de un material acrílico termoplástico de alto peso molecular (HMWA) y un material acrílico termoplástico de bajo peso molecular (LMWA), al menos 70% p/p, basado en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alq C₁₋₈)acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y opcionalmente, hasta 20% p/p, basado en dicho (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{0-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y/o ácido (alq C_{0-C₈})acrílico, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40k Daltons y 1000k Daltons, al menos 70% p/p, basado en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{1-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y opcionalmente, hasta 20% p/p, basado en dicho (co)polímero de (alq)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de monómero de (alq C_{0-C₈})acrilato de alquilo C_{1-C₁₂} y/o ácido (alq C_{0-C₈})acrílico, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de entrelazamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA, en donde el primer polímero del HMWA y el segundo polímero del LMWA son iguales, y en donde la relación en peso de HMWA:LMWA es mayor de 1:1; y
- 10 b. un modificador de impacto de núcleo-cubierta, en donde el nivel de componente (b) en la composición de polímero acrílico modificado por impacto está en el intervalo de 30-50% p/p.

25 2. La composición de polímero acrílico modificado por impacto de la reivindicación 1, en la que la relación p/p de (a) : (b) es de entre 50:50 y 70/30.

30 3. Un producto de polímero moldeado que comprende una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

4. Un método de mezclado por fundido de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según las reivindicaciones 1 ó 2 que comprende las etapas de:

mezclar por fundido los siguientes componentes separados en una única etapa de mezclado por fundido:

35 1.-

a) un HMWA según la reivindicación 1;

40 b) un LMWA según la reivindicación 1; y

c) un modificador de impacto de núcleo-cubierta; o

45 2.-

a) un HMWA según la reivindicación 1; y

b) un LMWA según la reivindicación 1 premezclado con un modificador de impacto de núcleo-cubierta; o

50 3.-

a) un HMWA y LMWA mezclados según la reivindicación 1; y

b) un modificador de impacto de núcleo-cubierta.

55 5. Uso de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, como composición de reducción del tiempo del ciclo.

60 6. Uso de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, como composición de tiempo del ciclo de enfriamiento reducido.

7. Uso de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, para proporcionar una composición mezclada por fundido de MFI superior o producto de polímero moldeado (en comparación con el HMWA no mezclado con el LMWA).

65 8. Uso de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, para proporcionar un producto de polímero moldeado (en comparación con el HMWA no mezclado con el LMWA).

ES 2 644 514 T3

2, para proporcionar una composición mezclada por fundido de alta Tg o producto de polímero moldeado.

9. Un procedimiento para reducir el tiempo del ciclo de una composición de moldeo que comprende la etapa de:

5 moldear por inyección o moldear por extrusión una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

10. Un procedimiento para reducir los tiempos del ciclo de enfriamiento de una composición de moldeo que comprende la etapa de:

10 moldear por inyección o moldear por extrusión una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

15 11. Una composición de polímero acrílico modificado por impacto según la reivindicación 1 ó 2, que incluye un disolvente adecuado.

12. Un método de producción de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según la reivindicación 1 ó 2, que comprende las etapas de:-

20 a) poner en contacto un material acrílico termoplástico de alto peso molecular (HMWA) según la reivindicación 1 con un material acrílico termoplástico de bajo peso molecular (LMWA) según la reivindicación 1; y

b) mezclar dicho HMWA y dicho LMWA a una temperatura elevada hasta que se produzca una mezcla fundida;

25 en el que dicha temperatura elevada está por encima de la temperatura de transición vítrea tanto del HMWA como del LMWA..

30 13. Una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la composición incluye opcionalmente un segundo componente de HMWA o componente adicional (definido de la misma manera que el primer HMWA) que tiene un peso molecular promedio en peso mayor que el LMWA pero que es menor o mayor que el/los otro(s) componente(s) de HMWA.

35 14. Una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el primer copolímero y el segundo copolímero son iguales.

15. Una composición de polímero acrílico modificado por impacto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el primer polímero del LMWA y el tercer polímero o polímero adicional del segundo HMWA o HMWA adicional son iguales.

Figura 1

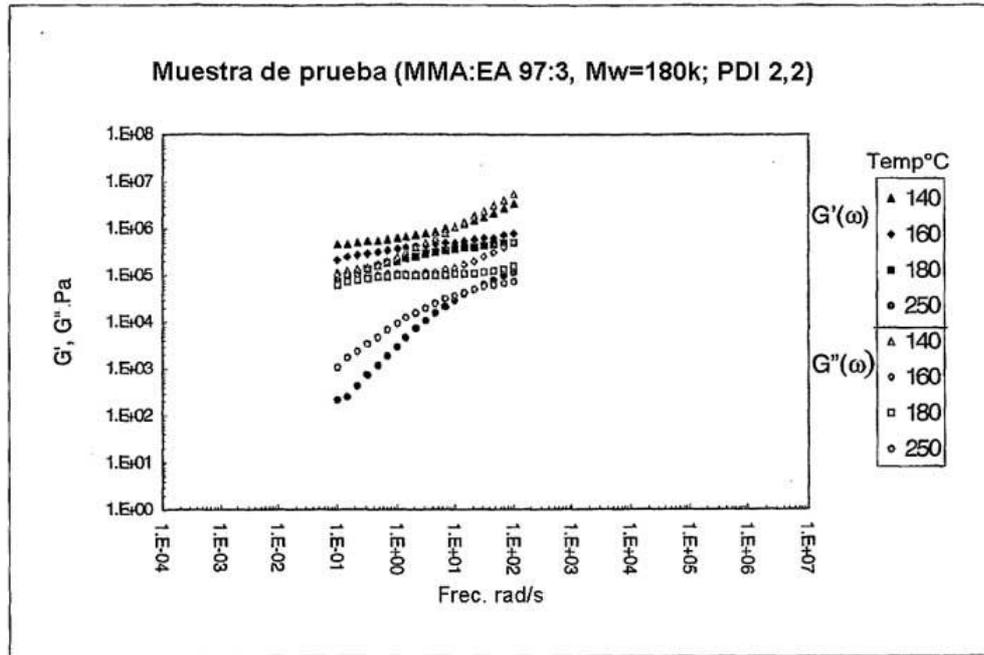


Figura 2

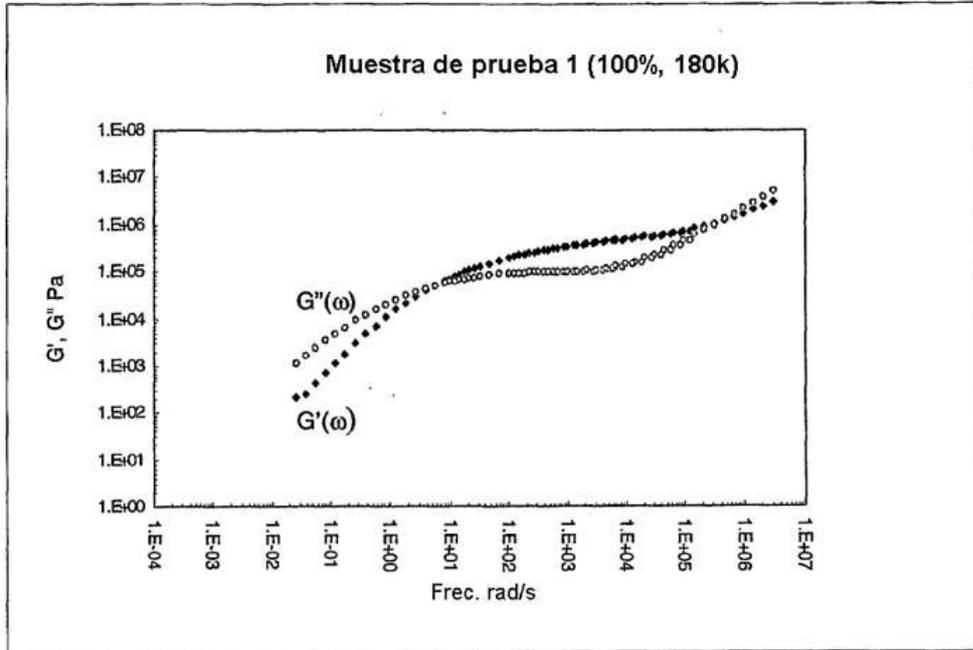


Figura 3

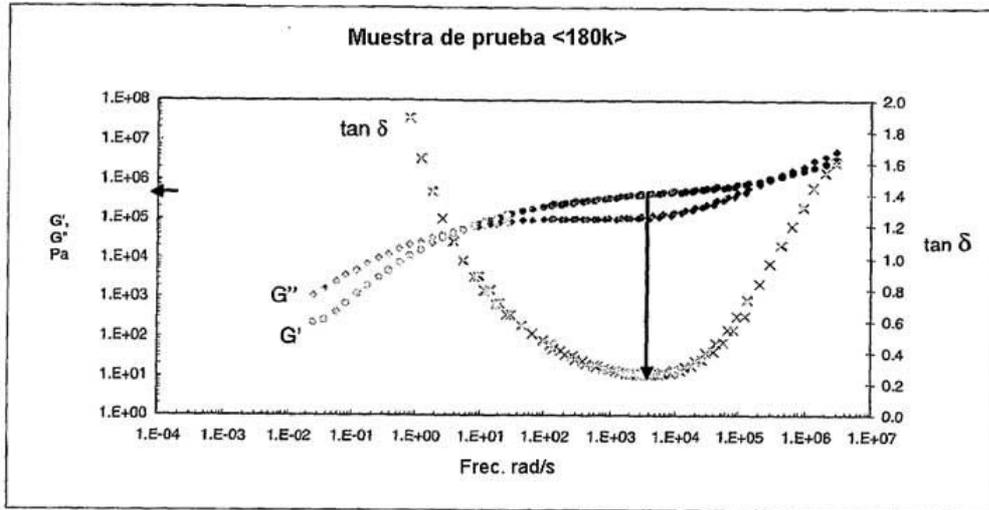


Figura 4

