

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 385**

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 10154167 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2192155**

54 Título: **Combinaciones acrílicas**

30 Prioridad:

25.04.2005 GB 0508255

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cassel Works, New Road
Billingham TS23 1LE, GB**

72 Inventor/es:

**FRASER, IAN y
ROBINSON, IAN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 671 385 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

Combinaciones acrílicas

5 La presente invención se refiere a combinaciones acrílicas, más específicamente a combinaciones de polímeros acrílicos de bajo peso molecular con polímeros acrílicos de alto peso molecular.

10 La mejora de la procesabilidad de polímeros acrílicos para diversas aplicaciones es un área importante de investigación con muchos beneficios industriales. La procesabilidad de polímeros puede mejorarse generalmente aumentando el índice de flujo del fundido (MFI) y en la industria de los materiales acrílicos esto se ha efectuado añadiendo diversos copolímeros tales como acrilatos de alquilo o ácido metacrílico a un polímero de PMMA de alto peso molecular. Aunque pueden lograrse aumentos de MFI de esta manera, pueden dar como resultado también una reducción significativa en la temperatura de transición vítrea del polímero de PMMA con la consecuente restricción en su gama de aplicaciones tales como las que requieren resistencia a la temperatura de moderada a alta.

20 El documento EP 0588147 describe un proceso de combinación de dos fases principalmente para su uso con poliolefinas. El uso del proceso de combinación de dos fases es para eliminar problemas de ojo de pez en el producto final. No se proporcionan pesos moleculares específicos.

25 Hwang y Cho, Department of Chemical Engineering, Pohang University, en una divulgación en internet titulada "Effect of chain entanglement on the bulk strength of glass polymer" notifican la determinación de la densidad de enmarañamiento de cadena crítica usando estimaciones de tenacidad a la fractura. Concluyeron que el uso de PMMA de bajo PM afectaba de manera adversa a la energía del polímero.

30 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 (alk)acrilatos de alquilo sólo como componentes de comonómero de un copolímero de alto y bajo peso molecular. El documento se refiere al uso de estas mezclas para adhesivos sensibles a la presión.

35 El documento JP 56-008476 describe una composición de adhesivo sensible a la presión producida mezclando (A) material acrílico de bajo peso molecular tal como PMMA y (B) un polímero acrílico. Se reivindica que la composición proporciona una adhesión mejorada a superficies rugosas.

40 El documento JP 07-174133 da a conocer combinaciones de bajo y alto peso molecular que incluyen (alk)acrilatos de alquilo como componente de alto peso molecular. El contenido de alto peso molecular es menor que el contenido de bajo peso molecular. La utilidad de las combinaciones es en relación con rodillos de baja dureza. El aditivo de bajo peso molecular puede seleccionarse de:

40 Ablandadores

Plastificantes

45 Agentes de pegajosidad

Oligómeros

O lubricantes

50 El documento JP 07-174189 da a conocer un sistema similar al del documento JP 07-174133 pero se aplica a la mejora del rendimiento de amortiguación de vibraciones.

55 El documento JP 54-23539 describe un tóner con un agente colorante, un copolímero acrílico y opcionalmente polímero de vinilo. El copolímero comprende preferiblemente (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 da a conocer una combinación para mezclar con bentonita como lodo de perforación. La combinación 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 50 K (página 2, línea 31) y el componente de alto peso molecular está por encima de aproximadamente 500 K. Se proporcionan polímeros de ácido acrílico como ejemplos de los componentes de bajo peso molecular (página 2, línea 18) que tienen un peso molecular de hasta 40 K. Se proporcionan acrilatos de alquilo (C₁₋₄) inferior como ejemplos generales y se proporcionan ácido acrílico y ácido metacrílico específicamente. La presencia de grupos ácido puede ayudar a la solubilidad. No se dan a conocer combinaciones de (alk)acrilato de alquilo.

65 El documento EP 1189987 B1 menciona que puede lograrse un conjunto particular de propiedades incluyendo

ablandamiento Vicat deseable usando polímeros acrílicos de alto peso molecular modificados por impacto a base de poli(met)acrilato reticulado con polímeros acrílicos de peso molecular inferior.

5 El documento US 6.388.017 se refiere a un proceso de puesta en contacto de un polímero de base de etileno de distribución de peso molecular estrecha con un alto peso molecular de manera que hay un 0,1% → 10% en peso de moléculas con peso molecular > 1 millón. Se menciona la combinación como una posible ruta aunque se prefiere a la copolimerización.

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

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

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

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

20 En la descripción, el término alto peso molecular se define como “un peso molecular promedio de más de 500 [K], preferiblemente más de 1.000 [K] daltons....”.

De manera similar, la descripción define el término “[PMMA] termoplástico... que quiere decir un [PMMA] que tiene un peso molecular promedio de 50 [K] a 200 [K]...” El PMMA no termoplástico es probable que quede como un sólido durante el proceso de limpieza.

25 Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición polimérica acrílica que comprende una combinación en estado fundido de un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) y un material acrílico de bajo peso molecular termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de ácido (alk C₀-C₈)acrilato y/o (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40 k Daltons y 1000 k Daltons, al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un segundo polímero de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de ácido (alk C₀-C₈)acrilato y/o monómero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250 k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA.

45 Preferiblemente, 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. Asimismo, preferiblemente, 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. Preferiblemente, la razón del primer polímero:primer copolímero está dentro de ± 30% de la razón del segundo polímero:segundo copolímero, más preferiblemente dentro de ± 20%, lo más preferiblemente dentro de ± 10%.

50 Preferiblemente, en la composición, el uso, el molde o el producto según la invención, la razón en peso del primer polímero:primer copolímero está dentro de ± 30% de la ratio del segundo polímero:segundo copolímero.

Preferiblemente, la razón en peso de HMWA:LMWA en la composición es mayor de 1:1, más preferiblemente, al menos 6:5, lo más preferiblemente, al menos 7:3.

55 Preferiblemente, la composición polimérica acrílica comprende, basándose en el peso de la composición polimérica acrílica, hasta el 55% p/p de LMWA y al menos el 40% p/p de HMWA, más preferiblemente, hasta el 15% p/p de LMWA y al menos el 50% p/p de HMWA, lo más preferiblemente, hasta el 10% p/p de LMWA y al menos el 60% p/p de material de HMWA.

60 Por combinación en estado fundido quiere decirse una composición que se ha producido mediante el método de combinación en estado fundido. Por combinación en estado fundido quiere decirse 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 componentes a una temperatura elevada (preferiblemente, T > transición vítrea, T_g, para todos los componentes de polímero). Esto implica garantizar un mezclado dispersivo y distributivo suficiente para permitir que los constituyentes en la combinación se consideren homogéneos. Esto requiere en consecuencia

que los polímeros se sometían a mezclado convectivo mediante flujo laminar durante un tiempo lo suficientemente largo de manera que el tiempo de residencia de los polímeros en el proceso de mezclado exceda el tiempo para lograr la homogeneización mediante ese proceso. (Preferiblemente, una buena práctica garantizaría que el tamaño y la forma de los componentes de polímero que van a mezclarse será ampliamente similar, ayudando por tanto al mezclado dispersivo). Los procedimientos de mezclado adecuados pueden incluir extrusión de doble husillo o un solo husillo, o a través del proceso de alimentación por tornillo en moldeo por inyección.

Una definición de este tipo excluiría el uso de combinación por medio de presión sólo (incluso si la temperatura se elevara enormemente por encima de la transición vítrea) o combinación por medio de mezclado por disolución y evaporación final (C Rauwendaal Polymer Extrusion Hanser Publishers, Múnich (1994) ISBN 3 - 446 - 17960 - 7; página 322 & JM Deely y 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 el presente documento debe considerarse que se determinan mediante caracterización de reología en estado fundido por torsión.

Tal caracterización se lleva a cabo según la norma ASTM D4440. Específicamente, debe suponerse que M_e se determina para una muestra de polímero tal como sigue:

antes del montaje en el reómetro de torsión, se preparan discos de preforma sólidos y se secan en un horno de 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 rotatorio RDAII de Rheometrics.

El accesorio de prueba superior se baja de modo que toca el accesorio inferior a aproximadamente la misma fuerza normal que experimenta durante las pruebas. El indicador de hueco se pone entonces a cero. Entonces se eleva el accesorio de prueba superior y se coloca el disco de muestra sobre el accesorio de prueba inferior.

Se baja la placa suavemente sobre la superficie del disco, y entonces se calienta hasta una temperatura de normalmente 140 °C, al tiempo que se mantiene el parámetro de hueco para un disco de muestra de 2 mm de grosor. Una vez que el disco de polímero se ha fundido visiblemente, se corta la muestra de polímero en exceso que sale del lateral del cono y la placa, usando un cuchillo afilado. Entonces se aplican a la muestra frecuencias de torsión de entre 0,01 y 100 rad/s a una amplitud de deformación fija del 5% mediante el reómetro a esta temperatura fija. Durante este barrido de frecuencia, se determinan a cada frecuencia el módulo de almacenamiento (elástico) $G'(\omega)$ y el módulo de pérdida (viscoso) $G''(\omega)$.

Entonces se aumenta la temperatura de la masa fundida hasta un valor normalmente 20-30 °C mayor que anteriormente, repitiéndose el procedimiento experimental. Las mediciones se hicieron normalmente a 230 °C, hasta una temperatura máxima de normalmente 250 °C.

La medición de los módulos de almacenamiento y pérdida permite el cálculo de la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ usando la relación convencional (ref. LA Utraki Polymer Alloys and Blends, pág. 134 Hanser Publishers (1990)):

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

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

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

Las figuras [1-3] más adelante proporcionan un ejemplo de los datos reológicos básicos para una muestra de prueba antes y después de la superposición con la curva maestra.

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

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

Determinación del peso molecular de enmarañamiento a partir de curvas maestras

El peso molecular de enmarañamiento se refiere al módulo de cizalladura de meseta, determinado a partir de datos tal como se muestran en la figura (2), según la relación

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

5 en donde ρ es la densidad de un polímero a temperatura T . Los valores para polímero de PMMA a temperaturas específicas se encuentran en FN Cogswell Polymer Melt Rheology, apéndice 9, pág. 156, Woodhead Publishing Ltd 1997), G_N^0 es el módulo de meseta y R es la constante de gases ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y k es una constante, cuyo valor es 4/5 (definiciones de constantes de tiempo y espacio de enmarañamiento en el modelo de tubo, RG Larson *et al* Journal of Rheology 47, pág. 809 (2003)).

El módulo de meseta puede obtenerse a partir de una curva maestra como el valor del módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ de cuando $\tan \delta$ alcanza un mínimo local (véase S Wu 'Chain Structure and entanglements' Journal of Polymer Science:Pt B Polymer Physics 27, pág. 723 (1989))

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

Por tanto, la toma de los datos de la figura (2) y la representación gráfica de la función de $\tan \delta$ permite la identificación de G_N^0 .

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

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención son composiciones termoplásticas y no termoendurecibles. Preferiblemente, las combinaciones en estado fundido son combinaciones en estado fundido homogéneas.

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

Además, preferiblemente, el primer polímero del HMWA y el tercer polímero o adicional del segundo o HMWA o adicional son iguales. Preferiblemente, el primer copolímero y tercer copolímero son iguales. Preferiblemente, la razón del primer polímero:primer copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la razón del tercer polímero:tercer copolímero, más preferiblemente, dentro de $\pm 20\%$, lo más preferiblemente dentro de $\pm 10\%$.

El HMWA (incluyendo el segundo componente de HMWA o adicional cuando está presente) puede estar presente, basándose en el peso global de la composición polimérica acrílica, a un nivel de hasta el 99% p/p, más preferiblemente, hasta el 96% p/p, lo más preferiblemente, hasta el 94% p/p.

El LMWA puede estar presente, basándose en el peso global de la composición polimérica acrílica, a un nivel de al menos el 1% p/p, más preferiblemente al menos el 2% p/p, lo más preferiblemente al menos el 4% p/p.

El LMWA puede estar presente, basándose en el peso global de la composición de polímero acrílico, en el intervalo del 1-60% p/p, más preferiblemente el 2-55% p/p, lo más preferiblemente el 4-51% p/p, especialmente el 4-40% p/p, más especialmente el 4-30% p/p.

El HMWA (incluyendo el segundo componente de HMWA o adicional cuando está presente) puede estar presente, basándose en el peso global de la composición polimérica acrílica, en el intervalo del 99-40% p/p, más preferiblemente el 98-49% p/p, lo más preferiblemente, el 98-70% p/p, especialmente el 98-45% p/p, más especialmente el 96-49% p/p, lo más especialmente el 96-60% p/p o el 96-70% p/p.

El HMWA y LMWA pueden formar juntos el 90% p/p, más preferiblemente, el 95% p/p, lo más preferiblemente, el 99% p/p, de manera especial, sustancialmente el 100% p/p de los componentes derivados de monómero acrílico de la composición polimérica acrílica.

Preferiblemente, el LMWA tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) en exceso de 11 K Daltons, más

preferiblemente en exceso de 15 k Daltons, lo más preferiblemente, en exceso de 20 K Daltons. En algunas realizaciones puede estar en exceso de 50 k o incluso 70 k.

5 Preferiblemente, el LMWA tiene un Mw menor de 150 K, más preferiblemente, menor de 70 K, lo más preferiblemente, menor de 65 K. Un Mw especialmente preferido para el LMWA es menor de 40 k, incluso especialmente preferido es menor de 25 k.

Los límites superiores y límites inferiores tal como se definen en el presente documento para el Mw de LMWA y Mw de HMWA pueden combinarse en cualquier combinación respectiva.

10 Preferiblemente, el HMWA tiene un Mw en exceso de 50 K Daltons, más preferiblemente, en exceso de 70 K Daltons, lo más preferiblemente, en exceso de 85 K Daltons.

15 El primer componente de HMWA puede tener un Mw en exceso de 100 K, más preferiblemente, 120 K, lo más preferiblemente, 140 K, mientras que el segundo componente de HMWA o adicional puede tener un Mw en exceso de 50 k, más preferiblemente en exceso de 60 k, lo más preferiblemente en exceso de 70 K.

20 Preferiblemente, el primer o segundo copolímero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y/o ácido (alk C₀-C₈)acrílico, cuando está presente, comprende hasta el 15% p/p del copolímero de (alk)acrilato de alquilo, más preferiblemente hasta el 10% p/p, lo más preferiblemente, hasta el 8% p/p. El primer o segundo copolímero puede ser polímero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ polímero o un ácido (alk C₀-C₈)acrílico o una combinación de los mismos y puede estar presente a niveles independientes en el LMWA o el HMWA. Preferiblemente, más del 80% p/p del HMWA o el LMWA es el (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo relevante, más preferiblemente, más del 90% p/p, lo más preferiblemente, más del 95% p/p del LMWA o HMWA es dicho (co)polímero relevante.

25 Preferiblemente, el HMWA y el LMWA forman juntos más del 80% p/p de la composición polimérica acrílica, más preferiblemente, al menos el 90% p/p de la composición polimérica acrílica, lo más preferiblemente, al menos el 95% p/p, especialmente el 99% o el 100% p/p de la composición polimérica acrílica.

30 El resto de la composición polimérica acrílica y/o HMWA y/o LMWA puede consistir en aditivos adecuados, preferiblemente, aditivos no acrílicos. Preferiblemente, los aditivos forman menos del 30% p/p, más preferiblemente, menos del 20% p/p, lo más preferiblemente menos del 10% p/p y especialmente menos del 5% de dicha composición y/o el HMWA y/o LMWA.

35 Los aditivos pueden incluir estabilizadores térmicos, estabilizadores de UV, agentes colorantes, agentes de control del brillo, agentes de difusión, retardantes del fuego y lubricantes. Preferiblemente, los aditivos no incluyen agentes de reticulación. Preferiblemente, los acrilatos usados en la presente invención no incluyen grupos funcionales que puedan efectuar una reticulación sustancial en la composición o en composiciones adicionales que comprenden la composición. Preferiblemente, cualquier unidad de ácido acrílico que tenga grupos hidroxilo libres presentes en la
40 composición no actúa como agente de reticulación o no está presente en cantidad suficiente para efectuar una reticulación sustancial. En particular, las composiciones de la presente invención preferiblemente no incluyen niveles sustantivos de unidades no acrílicas o de monómero de vinilo en las cadenas de polímero (distintas de las unidades de monómero de vinilo derivadas de monómeros acrílicos). Preferiblemente, "monómeros acrílicos" o similares tal como se usan en el presente documento no incluyen ningún nivel o nivel sustantivo (por ejemplo, mayor del 1%) de
45 monómeros de acrilonitrilo pero incluye monómeros de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y monómeros de ácido (alk C₀-C₈)acrílico. Preferiblemente, los monómeros acrílicos sustituidos o similares no incluyen ningún sustituyente (o, si lo incluyen, no tiene un nivel sustantivo en los monómeros) que pueda efectuar reticulación con el mismo sustituyente o uno diferente en una unidad de monómero acrílico de la misma cadena de polímero o cadena vecina. En particular, las unidades de monómero acrílico de los polímeros y copolímeros de la presente invención no
50 incluyen ningún nivel sustantivo de unidades de monómero con sustituyentes de grupo glicidilo o hidroxilo (distintos de ácido (alk)acrílico). Por sustantivo tal como se usó anteriormente quiere decirse menos del 5% p/p en el HMWA o LMWA, más preferiblemente, menos del 1% p/p, lo más preferiblemente, menos del 0,1%, especialmente, menos del 0,01% p/p, más especialmente el 0,001% p/p.

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

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

- 60
- (a) una composición polimérica acrílica según el primer aspecto de la presente invención y
 - (b) un disolvente adecuado.

65 Preferiblemente, la razón p/p de disolvente (b):polímero (a) en dicho segundo aspecto es de entre 10:90 y 60:40, más preferiblemente, 20:80 y 50:50, lo más preferiblemente entre 30:70 y 45:55.

Un disolvente adecuado es acetato de n-butilo.

La modificación de 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.

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 según la composición polimérica acrílica del primer aspecto de la presente invención y

(b) un modificador de impacto de núcleo-corteza, preferiblemente, que se ha combinado con el mismo.

Preferiblemente, la razón p/p de (a):(b) en el tercer aspecto es de entre 30:70 y 90:10, más preferiblemente, entre 40:60 y 80:20, lo más preferiblemente entre 50:50 y 70:30. Niveles particularmente preferidos de componente (b) en la composición de polímero acrílico modificado de entrada están en el intervalo del 7-50% p/p, más preferiblemente del 30-50% p/p, lo más preferiblemente del 32-40% p/p.

Partículas de núcleo-corteza adecuadas son partículas diferenciadas preparadas mediante copolimerización por injerto de múltiples fases normalmente mediante técnicas de polimerización en emulsión, teniendo cada una una estructura de múltiples capas y se usan generalmente para mejorar la resistencia a impactos de polímeros tales como materiales acrílicos. Está disponible una amplia variedad de estas partículas que difieren en el tipo de copolímeros a partir de los que se preparan y el número y volumen de cortezas presentes alrededor del núcleo. Normalmente el núcleo se prepara a partir de un homo o copolímero de metacrilato y la primera corteza proporciona el material gomoso que tiene una baja Tg, normalmente preparado a partir de un copolímero de acrilato de alquilo / estireno. Esta corteza se formula a menudo para proporcionar un carácter gomoso para la modificación de impacto al tiempo que tiene un índice de refracción coincidente con el sustrato acrílico en el que va a incorporarse. Un tipo preferido de copolímero para formar la corteza se basa en acrilato de n-butilo y un comonómero aromático, por ejemplo estireno o un derivado del mismo. También puede estar presente una segunda corteza o posterior. Muchas partículas de núcleo-corteza adecuadas están disponibles comercialmente, por ejemplo, IR441 disponible de Mitsubishi Rayon Co., y algunas calidades disponibles comercialmente de materiales de moldeo acrílicos incluyen materiales similares precombinados en el polímero. Una partícula de núcleo-corteza adecuada se describe en el documento WO96/37531, cuyo contenido se incorpora como referencia, y comprende un núcleo de polímero (met)acrílico, una primera corteza que comprende un polímero de baja Tg que comprende el 0 - 25% en peso de un monómero estirénico y el 75 - 100% en peso de un monómero acrílico, pudiendo el monómero (met)acrílico formar un homopolímero que tiene una Tg en el intervalo de -75 a - 5°C, representando la primera corteza al menos el 65% en volumen del volumen combinado del núcleo y la primera corteza, (tal como se determina mediante microscopía electrónica de transmisión, para identificar la corteza mediante tinción, y suponiendo la esfericidad de las partículas y usando $\frac{4}{3} \pi r^3$ para determinar el volumen del núcleo y núcleo/corteza) y opcionalmente una segunda corteza que comprende un segundo polímero (met)acrílico que puede ser igual que o diferente del primer polímero (met)acrílico y el núcleo y la primera corteza contienen juntos desde el 0,5 - 1,0% en peso de un agente de reticulación de injerto.

Una técnica e instrumento de microscopía electrónica de transmisión adecuados es un dispositivo TEM CM12 de Philips.

La presente invención se refiere opcionalmente a composiciones poliméricas acrílicas que están sustancialmente libres de modificador de resistencia a impactos derivado de poli(met)acrilatos reticulados o bien precombinado en el componente de alto peso molecular o bien combinado de otra forma con el mismo y, opcionalmente, libre de tal modificador de resistencia a impactos precombinado en cualquiera de los componentes. De hecho, en una realización se prevé una composición de polímero acrílico sustancialmente libre de modificador de impacto. Por sustancialmente libre quiere decirse menos del 1% p/p de composición polimérica acrílica de un modificador de resistencia a impactos, más preferiblemente menos del 0,5% p/p, lo más preferiblemente menos del 0,1% p/p.

Sin embargo, ventajosamente, la adición de un componente de modificador de impacto cuando se usa en la presente invención puede llevarse a cabo en un proceso de una etapa, es decir, el HMWA, el LMWA y el componente de modificador de impacto pueden combinarse entre sí en las cantidades apropiadas en una única etapa de combinación en estado fundido en la que se introducen en la fase de combinación en estado fundido como componentes independientes.

Sin embargo, como alternativa, el componente de modificador de impacto puede precombinarse con el LMWA antes de la combinación en estado fundido del 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 es más fácil de procesar y combinar en estado fundido con el mismo. Mediante esta ruta es más probable que las condiciones de combinación óptimas tales como temperatura para cada componente estén más próximas.

Por tanto, según un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un método de combinación en estado fundido de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según el tercer aspecto de la invención que comprende las etapas de:

5 combinar en estado fundido los siguientes componentes independientes en una única etapa de combinación en estado fundido:

un HMWA según el primer aspecto de la presente invención;

10 un LMWA según el primer aspecto de la presente invención;

y un modificador de impacto de núcleo-corteza.

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

20 Para evitar dudas, las referencias a combinación o combinación en estado fundido en el presente documento incorporan opcionalmente una fase de combinación por volteo antes de la fase de masa fundida.

25 El HMWA y el LMWA son, preferiblemente, polímeros de una única fase sencillos, normalmente producidos mediante el mismo proceso de polimerización. Antes de combinar pueden estar en cualquier forma adecuada para combinar tal como perla, microgránulo o gránulos. Los procesos adecuados para la producción del HMWA o LMWA incluyen polimerización a granel y polimerización en suspensión. Aunque el HMWA y/o LMWA pueden producirse mediante polimerización en emulsión, preferiblemente no se producen así ya que el proceso introduce etapas innecesarias adicionales en el proceso, puede introducir polímeros que no son de una única fase y no dan como resultado fácilmente tamaños de perla o gránulo coincidentes con un HMWA/LMWA no polimerizado en emulsión.

30 Sorprendentemente, una combinación en estado fundido polimérica según cualquiera de los aspectos de la presente invención tiene un índice de flujo del fundido (MFI) mucho más alto y Tg comparable en comparación con el HMWA en aislamiento.

35 Puesto que la Tg se mantiene a un nivel comparable con el HMWA, las composiciones pueden usarse en una variedad de aplicaciones similares pero con procesabilidad mejorada debido al MFI más alto. Por ejemplo, puede mantenerse una procesabilidad comparable con tiempos de ciclo reducidos, reduciendo así el coste de producción. Ventajosamente, la invención también proporciona ventajas de procesamiento ya que las combinaciones de alta Tg requieren menos tiempo de procesamiento, es decir, tiempo de enfriamiento durante el procesamiento. Pueden lograrse por tanto velocidades de enfriamiento de partes más rápidas en la herramienta con la invención. Además, puede lograrse integridad estructural a temperatura de partes finales más altas, reduciendo eficazmente los tiempos de ciclo de enfriamiento. Una aplicación donde esto es ventajoso son aplicaciones de moldeo de sección gruesa que requieren polímeros de alto flujo del fundido. Tales polímeros de alto flujo del fundido pueden desmoldearse más rápidamente si la Tg del polímero es más alta.

45 Por consiguiente, la invención se extiende en otro aspecto al uso de los polímeros de la invención en procesos de moldeo y desmoldeo de secciones gruesas así como a moldes de sección gruesa de composiciones de la invención. Por moldes de sección gruesa quiere decirse un grosor promedio del producto moldeado de entre 3 mm y 100 mm, más preferiblemente, entre 5 mm y 50 mm, lo más preferiblemente, entre 5 mm y 20 mm. Se prefieren especialmente secciones en el intervalo de 5-10 mm. La sección gruesa también puede extenderse a productos en los que cualquier parte de la sección tiene más de 3 mm desde la superficie más cercana del producto, más preferiblemente más de 4 mm, lo más preferiblemente más de 5 mm y especialmente mayor de 6 mm. La invención también se extiende a productos de polímero moldeados de sección gruesa producidos a partir de una composición según cualquiera de los aspectos 1º, 2º y 3º de la presente invención.

50 Otra ventaja de la capacidad para aumentar el MFI significa que pueden producirse nuevos polímeros con propiedades únicas. Los polímeros de alta Tg/alto MFI son particularmente útiles en aplicaciones de exposición al calor tales como los de accesorios de iluminación. Las aplicaciones de exposición al calor son aplicaciones que pueden exponer el producto moldeado final a temperaturas en exceso de 50°C, más normalmente, en exceso de 70°C. Tales combinaciones de polímero son por tanto útiles para proporcionar una flexibilidad de diseño potenciada en aplicaciones de iluminación u otras aplicaciones en las que el polímero se expone a una fuente de calor cercana.

60 Por tanto, según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de polímero moldeado que comprende una composición polimérica acrílica según el aspecto primero, segundo o tercero de la presente invención. Dicho producto moldeado puede moldearse por inyección o moldearse por extrusión.

65 El aumento en el MFI debe proporcionar también una viscosidad reducida en aplicaciones de recubrimiento, lo que

significa que puede usarse más polímero sin aumentar la viscosidad o puede encontrarse una viscosidad reducida con la misma cantidad de polímero.

5 Por consiguiente, en un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición acrílica según cualquiera de los aspectos de la presente invención para proporcionar un producto de polímero moldeado o composición combinada en estado fundido de MFI más alto (en comparación con el HMWA no combinado con el LMWA).

10 Preferiblemente, la invención también proporciona un producto de polímero moldeado o composición combinada en estado fundido de Tg alta.

15 Tg alta y/o MFI más alto pueden someterse a prueba mediante el siguiente método. La Tg y el MFI para el polímero normal se establecen por medios convencionales. Para evitar dudas, la referencia a MFI en el presente documento son referencias a MFI en gramos/10 minutos determinado a 230°C con un peso de 3,8 kg según la norma ASTM D1238-98, procedimiento A.

20 Los aditivos de bajo peso molecular se combinan en el polímero normal a un nivel tal que provoca un aumento en el índice de flujo del fundido del polímero normal, de por ejemplo, 15 g/10 min. Si la Tg se mide para un aumento de MFI de 15 g/10 min, se encuentra experimentalmente que la Tg sólo experimentará normalmente una disminución en el intervalo de 1 a 15°C, más normalmente 2-12°C, lo más normalmente 4-10°C, por medio de esta ruta. Incluso con un aumento de MFI de 25 g/10 min, la Tg se reduce normalmente sólo en 1-20°C, más normalmente, 2-15°C, lo más normalmente 4-12°C. Preferiblemente, para cada aumento de MFI de 5 g/10 min, la reducción de Tg es menor de 5°C, normalmente este es el caso hasta MFI muy altos, por ejemplo hasta 35 g/10 min, 40 ó 45 g/10 min.

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

30 Por tanto, una alta Tg puede tomarse como una Tg en un (co)polímero de prueba de la invención que es más alta que para un copolímero comparativo con el mismo MFI que se deriva del mismo tipo y cantidad equivalente de monómero(s) de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ pero una cantidad mayor de monómero(s) de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ para dar de ese modo el aumento de MFI necesario y que no es un HMWA y LMWA combinados en estado fundido según la invención en los que la cantidad equivalente de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ es la misma cantidad reducida mediante el aumento proporcionado de la cantidad de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo, por ejemplo si el copolímero comparativo comprende el 5% p/p de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ más que el polímero de prueba, entonces el (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo se reduce en un 5% p/p.

40 Preferiblemente, a un MFI de la combinación de polímero de entre 30-50 g/10 min, la Tg es preferiblemente de entre 80°C-110°C, más preferiblemente, 85°C-110°C, lo más preferiblemente, 90°C-110°C.

45 Debe considerarse que las referencias a Tg en el presente documento se determinan usando el procedimiento de DSC de la norma ASTM E1356-98, temperatura de inicio extrapolada en el 2º recalentamiento a menos que se indique lo contrario.

Según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de una composición polimérica acrílica que comprende las etapas de:

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

b) mezclar dichos HMWA y LMWA a una temperatura elevada hasta que se produce una combinación en estado fundido;

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

60 Las etapas a) y b) pueden tener lugar secuencial o simultáneamente. Preferiblemente, la composición de polímero acrílico es según lo definido mediante cualquiera de los otros aspectos de la presente invención.

La combinación en estado fundido puede llevarse a cabo mediante técnicas de moldeo por inyección o extrusión.

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

Parte experimentalPolimerización

5 Se prepararon muestras de polímero mediante polimerización en suspensión por radicales libres convencional, dando como resultado un polímero en perlas de una composición química y distribución de peso molecular dadas. Los polímeros en perlas se secaron en un horno de vacío durante la noche a 70°C, para eliminar toda la humedad residual.

10 Combinación en estado fundido

15 Se prepararon combinaciones de diferentes polímeros en perlas de peso molecular homogéneo pesando en primer lugar una cantidad conocida de cada polímero usando una balanza monoplato. Se mezcló por volteo la cantidad correcta de cada polímero que constituye la composición de combinación en una bolsa de plástico durante aproximadamente cinco minutos para garantizar una dispersión concienzuda de los componentes. Entonces se colocó la mezcla combinada por volteo en un recipiente de metal nuevo y se secó en un horno de vacío durante la noche a 70°C para eliminar cualquier humedad residual.

20 Se consolidaron las mezclas combinadas por volteo secadas para dar una corriente de masa fundida continua extruida a través del uso de una mezcladora de doble husillo microextrusora DSM (volumen de 15 cm³), calentada en todas las zonas a 230°C (mucho más alta que la transición vítrea a aproximadamente 100°C) con una velocidad de husillo de al menos 60 rpm. Se eligieron tiempos de residencia a través de la extrusora para garantizar la homogeneización de la corriente de masa fundida. El "cordón" de polímero se recogió y se fracturó mecánicamente en virutas de aproximadamente cinco mm de longitud usando una herramienta de trituración de procesamiento de polímeros convencional.

Descripción del método de prueba de MFI

30 El índice de flujo del fundido mide la velocidad de extrusión de termoplásticos a través de una boquilla circular a una temperatura prescrita y carga fijada. Se muestrea la cantidad de polímero que se extruye fuera en un tiempo establecido, y se determina el peso del producto extruido enfriado. A partir de esto se determina el índice de flujo del fundido. Es un método sencillo para medir el flujo de un polímero fundido, por tanto la procesabilidad del polímero a una temperatura fijada.

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

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

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

Carga aplicada = 3,8 kg

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

Duración de la prueba = 10 minutos

Peso = gramos

55 Caudales = gramos/10 minutos

Determinación del peso molecular

60 El peso molecular, Mw, se caracterizó usando cromatografía de exclusión molecular (también denominada cromatografía de permeación en gel, CPG), usando un sistema de calibre de Polymer Laboratories, con patrones de PMMA.

65 La calibración de la CPG requirió el siguiente procedimiento. Se prepararon disoluciones patrón de PMMA usando 15 mg de o bien Mp 10,3k o bien Mp 107k disuelto en 10 ml de cloroformo que contenía 5-10 µl de marcador de MMA. Se colocaron aprox. 5 mg de cada patrón en un vial, se disolvieron en 10 ml de cloroformo que contenía 5-8 µl de marcador de flujo de MMA, se filtraron y se transfirieron 1-2 ml a viales de inyector automático para su

evaluación.

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

Se disolvió la muestra de polímero en el cloroformo a una temperatura de 30°C. El volumen de inyección en la CPG fue de entre 1 y 5 microlitros. Se usó un caudal de 1 ml / min. Se realizó la determinación del peso molecular, Mw, automáticamente usando el software analítico usado mediante el instrumento.

Se midieron los pesos moleculares en cloroformo en relación con el patrón de PMMA usando equipo de CPG equipado con un detector de infrarrojos ajustado a la absorción de carbonilo a 5,90 micrómetros. Se determinaron los niveles de monómero residuales reprocesando los datos sin procesar usando el software LG/GC. El equipo y software de CPG los suministró Polymer Laboratories Limited.

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

Cálculo del volumen de núcleo-corteza

Se cortaron las muestras (de polímero modificado por impacto) para producir caras de bloque para su corte posterior. Se colocaron entonces en una disolución nueva de tricloruro de rutenio en hipoclorito de sodio acuoso. La reacción resultante produce tetróxido de rutenio y da lugar a una tinción preferente de cualquier insaturación presente en el sistema. La tinción proporciona un contraste potenciado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM), ayudando de ese modo en la interpretación. Se remojaron los bloques en el medio de tinción durante una hora antes de retirarse, se lavaron con agua destilada y se permitió que se secaran a temperatura ambiente. Tras alinear en un ultramicrotomo Reichert Ultracut E, se tomaron secciones de aprox. 50 nm y se examinaron en un instrumento TEM CM12 de Philips.

Caracterización de la transición vítrea

Se caracterizó la transición vítrea Tg para cada polímero usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), usando el procedimiento explicado resumidamente en la norma ASTM E1356 - 98. El método de caracterización de Tg usado es la temperatura de inicio extrapolada en el segundo recalentamiento.

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

Se analizaron algunas muestras (tal como se indica) para determinar la Tg usando la temperatura de deflexión térmica (HDT) bajo una deformación de 1,82 MPa usando la norma ASTM D648.

	Polímero de base 1	Polímero de base 2	Polímero de base 3
Monómero principal	MMA	MMA	MMA
% p/p	97	97	97
Segundo monómero	EA	EA	EA
% p/p	3	3	3
Mw (k)	90	142	22,1
Mn (k)	41	67	9,4
Forma del producto	Polvo	Polvo	Polvo

ES 2 671 385 T3

Tg ^o (C) por medio de DSC	106,7	110,3	96,3
MFI (g/10 min) a 230°C/3,8 kgf /boquilla de 2,095 mm	5,4	1,2	No medible

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

Ejemplos 4-8 de polímeros de base comparativos

5

	Polímero de base 4	Polímero de base 5	Polímero de base 6
Monómero principal	MMA	MMA	MMA
% p/p	99	98,5	95
Segundo monómero	EA	EA	EA
% p/p	1	1,5	5
Mw (k)	90	90	90
Mn (k)	45	45	45
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg ^o (C) por medio de HDT	100,4	98,5	92,8
MFI g/10 min) a 230°C/3,8 kgf /boquilla de 2,095 mm	3,6	4,3	6,0

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

	Compuesto 9	Compuesto 10	Compuesto 11
Polímero de base	1	1	1
Partes	95	90	85
Polímero de base	3	3	3
Partes	5	10	15
Polímero de base	-	-	-
Partes	-	-	-
Mw (k)	85,0	82,5	77,4
Mn (k)	32,8	31,9	29,1
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg ^o (C) por medio de DSC	106,1	104,2	102,4

ES 2 671 385 T3

MFI g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/boquilla de 2,095 mm	6,1	7,4	8,5
Comentarios	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (1 y 3)

	Compuesto 12	Compuesto 13	Compuesto 14
Polímero de base	1	2	2
Partes	50	50	33
Polímero de base	3	3	1
Partes	50	50	34
Polímero de base	-	-	3
Partes	-	-	33
Mw (k)	68,3	83,9	98,0
Mn (k)	22,9	21,1	30,4
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg ^o (C) por medio de DSC	105,1	100,7	104,7
MFI g/10 min) a 230°C/3,8 kgf/boquilla de 2,095 mm	32,51	19,8	11,53
Comentarios	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (2 y 3)	Compuesto preparado a partir de combinación binaria de polímeros de base (1, 2 y 3)

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

5 Los polímeros de compuestos de ejemplo 9-17 son combinaciones binarias o ternarias de polímeros de base 1-3 y lograron un flujo del fundido potenciado sin reducir significativamente la transición vítrea (tal como se mide mediante DSC)

	Compuesto 18	Compuesto 19
--	--------------	--------------

ES 2 671 385 T3

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

Los polímeros de compuestos de ejemplo 19 son una combinación binaria modificada por impacto de los polímeros de base 1 y 3 y logra un flujo del fundido potenciado sin reducir significativamente la transición vítrea (tal como se mide mediante DSC), en comparación con el ejemplo 18.

5 Se midieron los valores de MFI y Tg para estos ejemplos y los resultados se muestran en la figura 4. Tal como puede observarse, el nivel de Tg de los polímeros combinados de alto/bajo PM es notablemente más alto que los copolímeros para una mejora de MFI correspondiente.

10 Figura 4: Gráfico de MFI frente a Tg para polímeros enumerados en los ejemplos anteriores. Se midieron los valores de Tg mediante DSC o HDT (véase la información en los ejemplos para detalles)

15 Se dirige la atención a todos los artículos y documentos que se presentan simultáneamente con o previos a esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que están abiertos a inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos de tales artículos y documentos se incorpora en el presente documento como referencia.

20 Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así dado a conocer, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos alguna de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

25 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto) puede reemplazarse por características alternativas que sirven para el mismo, equivalente o similar fin, a menos que se establezca expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se establezca expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es un ejemplo sólo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

30 La invención no se restringe a los detalles de la(s) realización/realizaciones anterior(es). La invención se extiende a una combinación cualquiera novedosa, o a cualquier combinación novedosa, de las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo adjunto), o a una combinación cualquiera novedosa, o cualquier combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o proceso así dados a conocer.

REIVINDICACIONES

1. Producto moldeado de sección gruesa que tiene un grosor promedio del producto moldeado de entre 3 mm y 100 mm de una composición de polímero acrílico que comprende una combinación en estado fundido de un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) y un material acrílico de bajo peso molecular termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40 k Daltons y 1000 k Daltons, al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o monómero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250 k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA, y en el que el producto moldeado de sección gruesa está opcionalmente modificado por impacto.
2. Uso de composiciones de polímero acrílico que comprenden una combinación en estado fundido de un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) y un material acrílico de bajo peso molecular termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40 k Daltons y 1000 k Daltons, al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o monómero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250 k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA en procesos de moldeo y desmoldeo de sección gruesa en el que el molde de sección gruesa tiene un grosor promedio del producto moldeado de entre 3 mm y 100 mm, en el que el producto moldeado de sección gruesa está opcionalmente modificado por impacto.
3. Uso de una composición de polímero acrílico que comprende una combinación en estado fundido de un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) y un material acrílico de bajo peso molecular termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40 k Daltons y 1000 k Daltons, al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o monómero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250 k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA, como composición de tiempo de ciclo reducido, en el que la composición es opcionalmente una composición de polímero modificado por impacto.
4. Uso según la reivindicación 3, en el que el uso es como una composición de tiempo de ciclo de enfriamiento reducido.
5. Proceso para reducir el tiempo de ciclo de una composición de moldeo que comprende la etapa de: moldear por inyección o moldear por extrusión una composición según la reivindicación 3.
6. Proceso para reducir los tiempos de ciclo de enfriamiento de una composición de moldeo que comprende la etapa de: moldear por inyección o moldear por extrusión una composición según la reivindicación 3.

7. Uso de una composición polimérica acrílica que comprende una combinación en estado fundido de un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) y un material acrílico de bajo peso molecular termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un primer polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un primer copolímero derivado de unidades de monómero de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio en peso de entre 40 k Daltons y 1000 k Daltons, al menos el 70% p/p, basándose en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de un segundo polímero derivado de unidades de monómero de (alk C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 20% p/p, basándose en dicho (co)polímero de (alk)acrilato de alquilo de un segundo copolímero derivado de unidades de ácido (alk C₀-C₈)acrílico y/o monómero de (alk C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio en peso de entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k Daltons) y 250 k Daltons, con la condición de que el HMWA tenga un Mw mayor que el LMWA, para proporcionar un producto de polímero moldeado o composición combinada en estado fundido de MFI superior (en comparación con el HMWA no combinado con el LMWA) en el que la composición o el producto está opcionalmente modificado por impacto.
8. Producto de polímero moldeado de sección gruesa que tiene un grosor de entre 3 mm y 100 mm que comprende
- a) la combinación en estado fundido según la reivindicación 1 y
- b) un modificador de impacto.
9. Producto de polímero moldeado de sección gruesa según la reivindicación 8, en el que la razón p/p a):b) de la combinación en estado fundido es de entre 30:70 y 90:10.
10. Producto de polímero moldeado de sección gruesa según la reivindicación 8 ó 9, en el que el modificador de impacto es un modificador de impacto de núcleo-corteza.
11. Método de combinación en estado fundido de una composición de polímero acrílico modificado por impacto según la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
- combinar en estado fundido los siguientes componentes independientes en una única etapa de combinación en estado fundido:
- 1.
- a) un HMWA según la reivindicación 1;
- b) un LMWA según la reivindicación 1; y
- c) un modificador de impacto de núcleo-corteza; o
- 2.
- a) un HMWA según la reivindicación 1; y
- b) un LMWA según la reivindicación 1 precombinado con un modificador de impacto de núcleo-corteza; o
- 3.
- a) un HMWA y LMWA combinados según la reivindicación 1; y
- b) un modificador de impacto de núcleo-corteza.
12. Composición acrílica que comprende
- (a) una composición polimérica acrílica según la reivindicación 1 y
- (b) un disolvente adecuado.

Figura 1

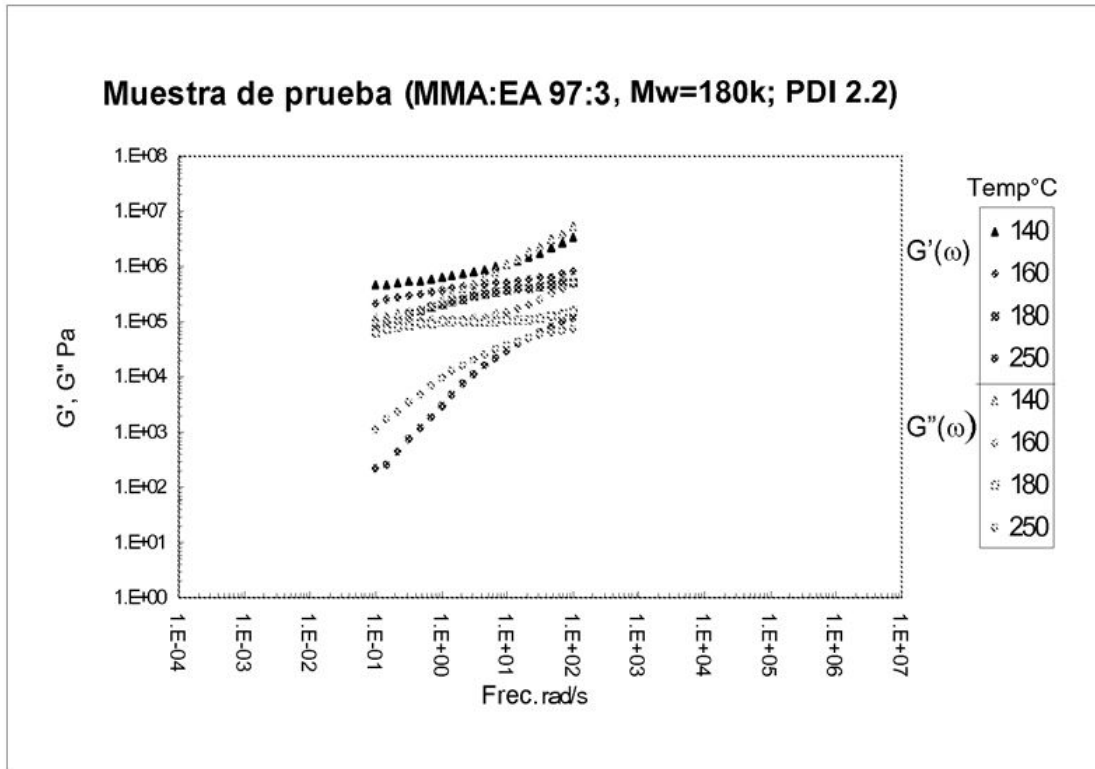


Figura 2

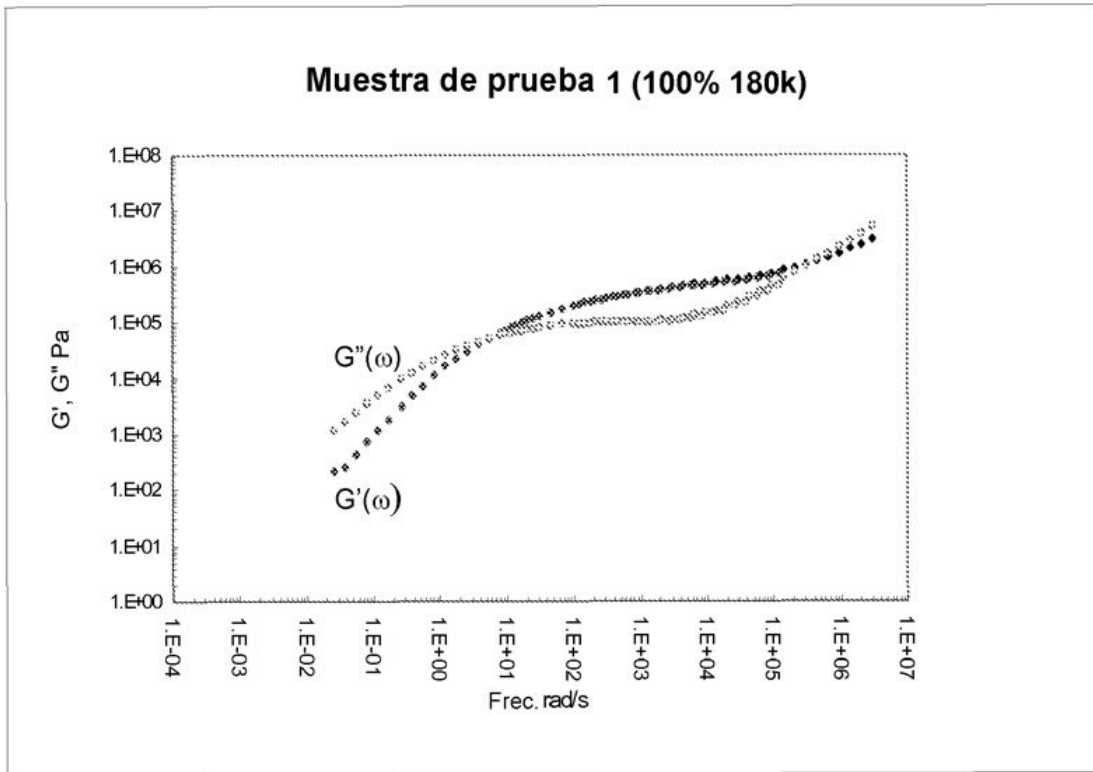


Figura 3

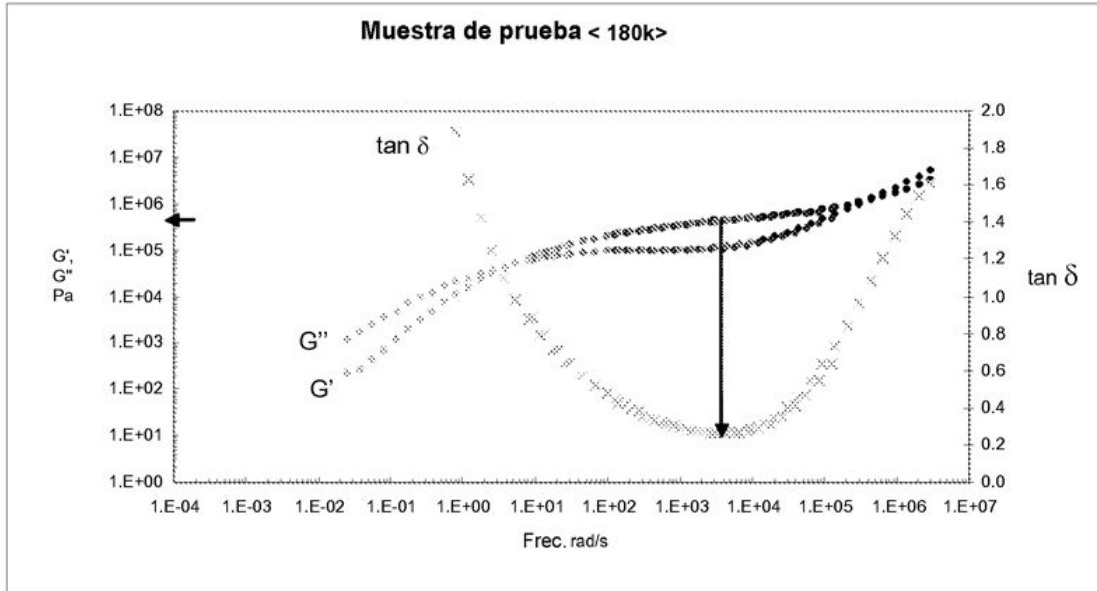


Figura 4

