

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 292**

51 Int. Cl.:

C08L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015 PCT/EP2015/071216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046043**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015 E 15763601 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3197953**

54 Título: **Masa de moldeo equipada a tenacidad al impacto con perfil de propiedades mejorado**

30 Prioridad:

24.09.2014 EP 14186197

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

12.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DÖSSEL, LUKAS FRIEDRICH;
MÜLLER, REINER;
HÖSS, WERNER y
KLITSCH, JULIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 681 292 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

Masa de moldeo equipada a tenacidad al impacto con perfil de propiedades mejorado

5 La invención se refiere a masas de moldeo equipadas a tenacidad al impacto, en especial PMMA tenaz al impacto, con perfil de propiedades mejorado (entre otras buenas propiedades ópticas), a artículos moldeados obtenibles a partir de las mismas, así como al empleo de la masa de moldeo y de los artículos moldeados.

10 Es sabido que se puede mejorar la tenacidad al impacto de masas de moldeo, en especial de masas de moldeo de poli(met)acrilato, añadiéndose a la masa de moldeo una cantidad apropiada de los denominados modificadores de tenacidad al impacto. En este caso, en la técnica se ha impuesto el empleo de agentes de modificación de la tenacidad al impacto producidos mediante polimerización en emulsión, las denominadas partículas núcleo-cubierta y/o partículas núcleo-cubierta-cubierta. Éstas presentan en general una fase elastomérica, representando casi siempre el núcleo en una estructura núcleo-cubierta, y casi siempre la primera cubierta injertada sobre el núcleo en una estructura núcleo-cubierta-cubierta, la fase elastomérica.

15 A modo de ejemplo, la patente US 3 793 402 da a conocer masas de moldeo tenaces al impacto, en especial a base de poli(met)acrilato, que presentan un 4 a un 90 % en peso de una partícula núcleo-cubierta-cubierta de varias etapas con un núcleo duro, una primera cubierta elastomérica y una segunda cubierta dura. Son componentes principales típicos del núcleo y de la segunda cubierta metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto arilo, en especial metacrilato de metilo. La primera cubierta está constituida esencialmente por butadieno, butadienos sustituidos y/o acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo. No obstante, ésta puede contener también un 0 a un 49,9 % en peso, en especial un 0,5 a un 30 % en peso de unidades monoméricas copolimerizables, como por ejemplo unidades monoméricas copolimerizables con insaturación monoetilénica. En este caso, según el documento US 3 793 402 es muy especialmente ventajosa la presencia de un 10 a un 25 % en peso de unidades monoméricas copolimerizables con insaturación monoetilénica, en especial de estireno.

25 La producción de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se efectúa mediante polimerización en emulsión de varias etapas, empleándose iniciadores térmicos, como persulfatos, o sistemas iniciadores redox. En este caso, la polimerización se debe efectuar a una temperatura en el intervalo de 0 a 125°C, en especial en el intervalo de 30 a 95°C.

30 De modo similar, la solicitud de patente alemana DE 41 21 652 A1 describe modificadores de tenacidad al impacto para materiales sintéticos termoplásticos, como polimetilmetacrilamida, constituida por un polímero en emulsión al menos trifásico, que contiene

A) un núcleo duro constituido por un homo- o copolímero de monómeros con insaturación etilénica, polimerizables por vía radicalaria;

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

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

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

c) acrilato o metacrilato de arilalquilo;

40 d) una fase dura, generada en presencia de la fase elastomérica, constituida por un homo- o copolímero de monómeros con insaturación etilénica, polimerizables por vía radicalaria, con una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C.

Una masa de moldeo indicada de manera ejemplar en este documento DE 41 21 652 A1 (Ejemplo 3) presenta una resiliencia de Izod de 6,2 kJ/m²a temperatura ambiente, de 4,7 kJ/m²a -10°C y de 3,7 kJ/m²a -20°C. La temperatura de reblandecimiento de Vicat de la masa de moldeo asciende a 97°C en este caso.

45 La producción de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se efectúa igualmente por medio de polimerización en emulsión de varias etapas, empleándose peroxodisulfato alcalino o amónico como iniciador, y llevándose a cabo la polimerización a una temperatura en el intervalo de 20 a 100°C, a modo de ejemplo a 50°C.

- La solicitud de patente alemana DE 41 36 993 A1 da a conocer masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto, que contienen un 10 a un 96 % en peso de un polímero a base de metacrilato de polimetilo y un 4 a un 90 % en peso de una partícula núcleo-cubierta-cubierta de varias etapas, empleándose respectivamente una mezcla de monómeros que contiene esencialmente metacrilato de metilo para la producción del núcleo y de la segunda cubierta. La mezcla de monómeros para la primera cubierta comprende un 60 a un 89,99 % en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo y/o acrilatos de cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, y un 10 a un 39,99 % en peso de acrilatos de fenilalquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, así como, en caso dado, otros componentes. El diámetro de partícula medio de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se sitúa en el intervalo de 50 a 1000 nm, en especial en el intervalo de 150 a 400 nm.
- Según este documento, las partículas núcleo-cubierta-cubierta se obtienen mediante un procedimiento de látex de germinación de varias etapas, en el que se emplean peroxodisulfatos amónicos o alcalinos, como peroxodisulfato potásico, o sistemas de combinación de iniciadores como iniciadores de polimerización, debiéndose situar la temperatura de polimerización en 50 a 100°C en el caso de peroxodisulfatos amónicos y alcalinos a activar térmicamente.
- La patente europea EP 0 828 772 B1 describe la modificación a tenacidad al impacto de poli(met)acrilatos por medio de partículas núcleo-cubierta de varias etapas, o bien partículas núcleo-cubierta-cubierta que están constituidas por un núcleo, una primera cubierta, y en caso dado una segunda cubierta, y están exentas de compuestos con insaturación vinílica con al menos dos dobles enlaces de la misma reactividad. En este caso, el núcleo contiene un primer polímero (met)acrílico. La primera cubierta presenta un polímero con baja temperatura de transición vítrea, que comprende un 0 a un 25 % en peso, en especial un 5 a un 26 % en peso de un monómero de estireno y un 75 a un 100 % en peso de un monómero (met)acrílico, que forma un homopolímero con una temperatura de transición vítrea entre -75 y -5°C. La segunda cubierta, presente en caso dado, contiene un segundo polímero (met)acrílico que puede corresponder al primer polímero (met)acrílico o ser diferente a éste. El diámetro total de las partículas núcleo-cubierta, o bien de las partículas núcleo-cubierta-cubierta, se sitúa en el intervalo de 250 a 320 nm.
- La producción de las partículas núcleo-cubierta, o bien de las partículas núcleo-cubierta-cubierta, se efectúa a su vez mediante polimerización en emulsión de varias etapas a 80°C, empleándose como iniciador un persulfato potásico.
- La solicitud de patente internacional WO 2004/056893 describe procedimientos eficientes para la producción de partículas núcleo-cubierta, o bien partículas núcleo-cubierta-cubierta. Se describen como especialmente apropiados para la modificación de la tenacidad al impacto de masas de moldeo de (met)acrilato de polialquilo partículas núcleo-cubierta, o bien partículas núcleo-cubierta-cubierta, con un radio total de 150,0 a 250,0 nm. El documento WO 2004/056893 da a conocer un procedimiento para la producción de partículas núcleo-cubierta, o bien partículas núcleo-cubierta-cubierta, con un contenido en producto sólido de polímero en la dispersión acuosa de más de un 50 % en peso, con formación de coagulado sorprendentemente reducida al mismo tiempo.
- Es bastante sabido por el especialista del presente campo de la técnica que, frecuentemente, hay que añadir cantidades de hasta un 40 % en peso de partículas núcleo-cubierta-cubierta conocidas a una base de masa de moldeo para obtener una tenacidad al impacto suficientemente elevada. No obstante, la adición de cantidades de partículas núcleo-cubierta-cubierta tan elevadas conduce por una parte a una reducción de la temperatura de reblandecimiento de Vicat de la masa de moldeo total y, por otra parte, aumenta la viscosidad de fusión. Esto dificulta la utilización de tales masas de moldeo en algunos campos de aplicación (por ejemplo componentes grandes/de pared delgada en moldeo por inyección). Por consiguiente, para el especialista es deseable que una masa de moldeo posea una estabilidad termodimensional suficiente y, por consiguiente, que la temperatura de reblandecimiento de Vicat sea suficientemente elevada, y además que una masa de moldeo posea una viscosidad de fusión suficientemente reducida, es decir, una tasa de volumen de fusión, indicada como MVR.
- Además, es un requerimiento básico en masas de moldeo para productos, en especial para aplicaciones como acristalamientos, poseer una claridad óptica suficiente, en especial también a temperatura elevada. En este caso, se consideran suficientemente claros desde el punto de vista óptico productos con una turbidez (= valor de turbidez) menor o igual a un 3,0 %, en especial menor o igual a un 2,0 %, especialmente menor o igual a un 1,5 %, y muy especialmente menor o igual a un 1,0 %, medida por medio de un nefelímetro BYK Gardner Hazegard-plus según la norma ASTM D 1003 (1997) a 23 °C. Respecto a la turbidez a 80°C, se consideran suficientemente claros desde el punto de vista óptico valores de turbidez menores o iguales a un 21,0 %, en especial menores o iguales a un 20,0 %, especialmente menores o iguales a un 18,0 %, y de modo muy especialmente preferente menores o iguales a un 16,0 %, medida por medio de nefelímetro BYK Gardner Hazegard-plus según la norma ASTM D 1003 (1997) a 80 °C.

5 Por lo tanto, para las masas de moldeo que sirven para la producción de iluminación y acristalamientos es deseable un aumento de turbidez claramente reducido a temperatura elevada, con mantenimiento de una tenacidad al impacto suficientemente buena. En especial en el caso de empleo de productos en aplicaciones de iluminación con coloración de señales no se debía producir un desplazamiento del lugar de color debido a un aumento de turbidez, lo que limitaba el empleo de masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto hasta la fecha.

Para las masas de moldeo que sirven para la producción de componentes grandes y/o de pared delgada tenaces al impacto y, por consiguiente, también para los propios componentes, es deseable una buena estabilidad termodimensional, en especial si éstos – la masa de moldeo y/o los componentes, se exponen a una temperatura elevada, en caso dado también durante un intervalo de tiempo largo.

10 Por consiguiente, para el especialista son conocidos diversos parámetros, que determinan si una masa de moldeo es apropiada para las aplicaciones deseadas:

- tenacidad al impacto
- estabilidad termodimensional
- viscosidad de fusión
- 15 - turbidez.

El mismo conoce también diversas posibilidades para influir sobre los parámetros por separado:

- a) la tenacidad al impacto se puede mejorar mediante un aumento de la cantidad de modificador de tenacidad al impacto. Una reducción de la cantidad en la masa de moldeo conduce a un descenso de la tenacidad al impacto. Se puede obtener un aumento de la tenacidad al impacto con la misma cantidad ponderal de partículas núcleo-cubierta-cubierta, en especial mediante una ampliación de las partículas núcleo-cubierta-cubierta, o mediante un claro aumento de la proporción de comonomero(s) con una Tg claramente menor que la masa de moldeo. No obstante, esto tiene un efecto negativo sobre la óptica (turbidez). Por el estado de la técnica. Basándose en el estado de la técnica, existe la opinión predominante de que los modificadores de tenacidad al impacto con un radio reducido, en especial con un radio < 150 nm, debido a la baja acción de tenacidad al impacto a alcanzar, son más bien inapropiados para aumentar la tenacidad al impacto de una base de masa de moldeo, en especial de una masa de moldeo de PMMA, mediante su adición.
- 20 b) Estabilidad termodimensional: un modificador de tenacidad al impacto contiene comonomeros con una Tg claramente menor que la masa de moldeo. Por lo tanto, la adición siempre conduce en suma a un descenso de la estabilidad termodimensional (temperatura de reblandecimiento de Vicat). Para contrarrestar este efecto se puede reducir la cantidad total de modificador de tenacidad al impacto, o reducir la proporción de comonomero(s) con una Tg claramente menor que la propia masa de moldeo, trayendo esto consigo, no obstante, una merma de la tenacidad al impacto.
- 25 c) Viscosidad de fusión: para obtener una viscosidad de fusión menor, se puede reducir el contenido en modificadores de tenacidad al impacto, mediante lo cual se reduce de nuevo, no obstante, la tenacidad al impacto de la masa de moldeo. Una alternativa a tal efecto consiste en aumentar el tamaño del modificador de tenacidad al impacto. No obstante, de nuevo se influye negativamente sobre la turbidez.
- 30 d) Turbidez: para valores de turbidez muy convenientes se debían emplear modificadores de tenacidad al impacto lo menores posible y una proporción de modificador de tenacidad al impacto lo menor posible en la masa de moldeo básica. No obstante, esto perjudica la tenacidad al impacto, como se ha discutido ya en a).
- 35
- 40

Por consiguiente, el especialista sabe que tiene diversas posibilidades para optimizar propiedades de una masa de moldeo (PMMA) tenaz al impacto, pero en la mejora de determinadas propiedades se influye negativamente sobre otras propiedades. No obstante, sería deseable una solución en la que todas las propiedades cumplieran requisitos mínimos.

45 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición una masa de moldeo que presentara una tenacidad al impacto lo más elevada posible en combinación con una estabilidad termodimensional lo más elevada posible y una viscosidad de fusión lo menor posible, y una turbidez lo menor posible (a temperatura ambiente y en el caso de calentamiento).

50 En este caso existía en especial la tarea adicional de poner a disposición una masa de moldeo, preferentemente una masa de moldeo de PMMA, que cumpliera las siguientes especificaciones:

- una tenacidad al impacto de Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m² a 23 °C y
- una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de ≤ 3% a 23 °C, y una turbidez según ASTM D 1003 (1997) de ≤ 21% a 80 °C y

ES 2 681 292 T3

- una temperatura de reblandecimiento de Vicat según DIN ISO 306 (Aug. 1994) de ≥ 98 °C y
- una tasa de volumen de fusión (=MVR) según ISO 1133 (230°C; 3,8 kg) de $\geq 1,0$ cm³/10min.

Una tarea especial consistía además en poner a disposición una masa de moldeo, preferentemente una masa de moldeo de PMMA, que cumpliera las siguientes especificaciones:

- 5
- una tenacidad al impacto de Charpy según la norma ISO 179 de al menos 80,0 kJ/m² a 23 °C y
 - una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de $\leq 1,5\%$ a 23 °C, y una turbidez según ASTM D 1003 (1997) de $\leq 18\%$ a 80 °C y
 - una temperatura de reblandecimiento de Vicat según DIN ISO 306 (Aug. 1994) de ≥ 100 °C y
 - una tasa de volumen de fusión (=MVR) según ISO 1133 (230°C; 3,8 kg) de $\geq 2,5$ cm³/10min.

- 10
- Estas tareas, así como otras que no se discuten explícitamente, pero se pueden derivar de las relaciones aquí discutidas, o resultan de las mismas, se solucionan sorprendentemente mediante la masa de moldeo según la reivindicación 1 y los artículos moldeados según la reivindicación 10, así como los empleos según las reivindicaciones 12 y 13. En las reivindicaciones subordinadas se indican formas de realización preferentes.

- 15
- Por consiguiente, es objeto de la patente una masa de moldeo, preferentemente una masa de moldeo de PMMA, que comprende en cada caso, respecto a su peso total:

I. 10,0 a $\leq 35,0$ % en peso, preferentemente 12,0 a 33,0 % en peso, de modo más preferente 14,0 a 30,0 % en peso, muy preferentemente 15,0 a 25,0 % en peso, de al menos unapartícula núcleo-cubierta (que se define como sigue),

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

- 20
- III. 0,0 a 45,0 % en peso, de modo preferente 0,0 a 30,0 % en peso, preferentemente 0,0 a 10,0 % en peso, de copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y

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

- 25
- sumándose los porcentajes ponderales de los componentes I a IV hasta un 100,0 % en peso, y seleccionándose II o la mezcla de II, III y/o IV de modo que presente un índice de difracción que se diferencia del índice de difracción de I en no más de 0,01, preferentemente no más de 0,002, de modo preferente no más de 0,001 unidades, a partir de una medición según la norma ISO 489 (método A).

La medición del índice de difracción se efectuó según la norma ISO 489 (método A). Todas las medidas se llevaron a cabo en cuerpos moldeados de 3 mm de grosor bajo empleo de 1-bromonaftalina como líquido de inmersión.

Producción de cuerpos moldeados:

- 30
- a) en el caso de partículas núcleo-cubierta-cubierta:

A partir de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se produjo una placa prensada (3 mm de grosor, diámetro 50 mm, producida a 100 kN, 210°C, 20 minutos de tiempo de prensado), en el que se efectuó la medida.

- b) En el caso de masas de moldeo básicas (= polímero matriz; correspondiente a II, o una mezcla de II, III y/o IV):

- 35
- Se moldeó por inyección una placa de moldeo por inyección en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA según la norma ISO 294 a 250°C de temperatura de fusión, de modo que se obtuvo un cuerpo moldeado con las dimensiones 65 mm x 40 mm x 3 mm.

La partícula núcleo-cubierta-cubierta I que se emplea en el ámbito de la invención se produce o se puede producir según un procedimiento en el que

- 40
- a) se dispone agua y emulsionante,

- 5 b) se añaden 20,0 a 45,0 partes en peso de una primera composición, que comprende los componentes A), B), C) y D), y se polimeriza hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de los componentes A), B), C) y D),
 c) se añaden 35,0 a 55,0 partes en peso de una segunda composición, que comprende los componentes E), F) y G), y se polimeriza hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de los componentes E), F) y G),
 d) se añaden 10,0 a 30,0 partes en peso de una tercera composición, que comprende los componentes H), I) y J), y se polimeriza hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de los componentes H), I) y J),

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

seleccionándose las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de modo que se obtienen partículas núcleo-cubierta-cubierta con un radio total, medido según el procedimiento de Coulter, en el intervalo de > 125,0 nm y < 180 nm, preferentemente en el intervalo de > 128,0 y < 160 nm, preferentemente en el intervalo de > 135,0 nm y < 150 nm, y

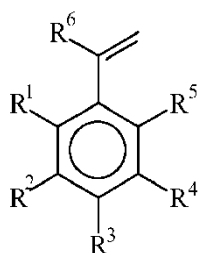
15 llevándose a cabo cada polimerización en el procedimiento según I a una temperatura en el intervalo de > 60 a < 95°C, preferentemente > 70°C y < 90°C, además preferentemente ≥ 75 y ≤ 85 °C.

El seguimiento del progreso de la reacción de polimerización en cada paso se puede efectuar de modo conocido, por ejemplo mediante gravimetría o por medio de cromatografía de gases.

20 Por consiguiente, el objeto de la presente invención según la reivindicación 1 es una masa de moldeo que contiene en cada caso, respecto a su peso total:

I. 10,0 a $\leq 35,0$ % en peso, preferentemente 12,0 a 33,0 % en peso, de modo más preferente 14,0 a 30,0 % en peso, muy preferentemente 15,0 a 25,0 % en peso, de al menos una partícula núcleo-cubierta, obtenido u obtenible según un procedimiento en el que

- 25 a) se dispone agua y emulsionante,
 b) se añaden 20,0 a 45,0 partes en peso de una primera composición que contiene:
 A) 50 a 99,9 partes en peso, preferentemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
 B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferentemente 0,0 a 19,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
 30 C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes, siendo C preferentemente metacrilato de alilo, y conteniendo C metacrilato de arilo en al menos un 50 % en peso, preferentemente en al menos un 65 % en peso, preferentemente en al menos un 80 % en peso, de modo más preferente en al menos un 90 % en peso, referido respectivamente al peso total de C, y
 D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I)



(I)

35 designando los restos R¹ a R⁵, en cada caso de modo independiente entre sí hidrógeno, un halógeno, un grupo C₁₋₆-alquilo o un grupo C₂₋₆-alquenilo, y siendo el resto R⁶ hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y polimerizándose hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de componentes A), B), C) y D),

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

- 5 E) 80,0 a 100,0 partes en peso de (met)acrilatos, siendo E preferentemente acrilato de butilo, o conteniendo E acrilato de butilo en al menos un 50 % en peso, preferentemente en al menos un 65 % en peso, preferentemente en al menos un 80 % en peso, de modo más preferente en al menos un 90 % en peso, referido respectivamente al peso total de E,
- 5 F) 0,05 a 5,0 partes en peso de monómeros reticulantes, siendo F preferentemente metacrilato de alilo, o conteniendo F metacrilato de alilo en al menos un 50 % en peso, preferentemente en al menos un 65 % en peso, preferentemente en al menos un 80 % en peso, de modo más preferente en al menos un 90 % en peso, referido respectivamente al peso total de F, y
- G) 0,0 a 25,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I),
- 10 y se polimeriza hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de los componentes E), F) y G),
- d) 10,0 a 30,0 partes en peso de una tercera composición, que contiene:
- H) 50,0 a 100,0 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
- I) 0,0 a 40,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, y
- 15 J) 0,0 a 10,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I)
- y se polimeriza hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de componentes H), I) y J),
- sumándose las partes en peso indicadas de las composiciones b), c) y d) para dar 100,0 partes en peso,
- 20 seleccionándose las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de tal manera que se se obtienen partículas núcleo-cubierta-cubierta con un radio total, medido según el procedimiento de Coulter, en el intervalo de $> 125,0 \text{ nm}$ y $< 180 \text{ nm}$, preferentemente en el intervalo de $> 128,0 \text{ nm}$ y $< 160 \text{ nm}$, preferentemente en el intervalo de $> 135,0 \text{ nm}$ y $< 150 \text{ nm}$, y
- llevándose a cabo cada polimerización en el procedimiento según I a una temperatura en el intervalo de $> 60 \text{ a } < 95 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente $> 70 \text{ }^\circ\text{C}$ y $< 90 \text{ }^\circ\text{C}$, además preferentemente $\geq 75 \text{ y } \leq 85 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 25 II. 1,0 a 90,0 % en peso, preferentemente 1,0 a 85,0 % en peso, de modo más preferente 1,0 a 80,0 % en peso, de al menos un polímero (met)acrílico,
- III. 0,0 a 45 % en peso, preferentemente 0,0 a 30 % en peso, preferentemente 0,0 a 10,0 % en peso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y
- IV. 0,0 a 10,0 % en peso de otros aditivos,
- 30 sumándose los porcentajes ponderales de los componentes I) a IV) para dar un 100,0 % en peso, y
- seleccionándose II o la mezcla de II, III y/o IV de modo que presente un índice de difracción que se diferencia del índice de difracción de I en no más de 0,01, preferentemente en no más de 0,002, de modo preferente en no más de 0,001 unidades, en una medida según la norma ISO 489 (método A).
- 35 Esta masa de moldeo según la invención se ha mejorado respecto a las propiedades deseadas en diversos aspectos. Por una parte, el modificador de tenacidad al impacto, al menos uno, de la masa de moldeo según la invención, preferentemente de la masa de moldeo de PMMA según la invención, se selecciona especialmente en su composición de núcleo y ambas cubiertas. Por lo demás, este modificador de tenacidad al impacto optimizado se debe obtener, o ser obtenible según el procedimiento de polimerización térmico descrito, a al menos $> 60^\circ\text{C}$. La proporción ponderal de modificador de tenacidad al impacto en la masa de moldeo según la invención,
- 40 preferentemente en la masa de moldeo de PMMA según la invención, está limitado a un máximo de un 35 % en peso. Por consiguiente, aunque en forma de la masa de moldeo según la invención se presenta una masa de moldeo con una proporción de modificador de tenacidad al impacto comparativamente menor que la que se indica habitualmente en el estado de la técnica, esta masa de moldeo según la invención alcanza valores inesperadamente elevados precisamente respecto a su tenacidad al impacto. Esto es completamente sorprendente en especial puesto

que el modificador de tenacidad al impacto a emplear según la invención tiene un radio de partícula relativamente reducido, es decir, un radio entre 125 y 180 nm, preferentemente entre 128 y 160 nm. La masa de moldeo está adaptada además a sus componentes respecto al índice de difracción. Mediante el ajuste del índice de difracción de modificador de tenacidad al impacto y de la matriz circundante tiene lugar especialmente una influencia positiva sobre los valores de turbidez.

5

Una forma de realización más preferente según la invención es una masa de moldeo según la anterior descripción, caracterizada por que la segunda composición de la partícula núcleo-cubierta-cubierta según I contiene como G) más de 8,0 partes en peso y hasta 19,95 partes en peso, preferentemente 15,0 a 19,95 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I).

Además, una masa de moldeo según la invención conforme a la anterior descripción está caracterizada preferentemente por que la segunda composición de la partícula núcleo-cubierta-cubierta según I tiene una $T_g < -10^\circ\text{C}$. De modo más preferente, esta masa de moldeo según la invención tiene igualmente una primera composición de partícula núcleo-cubierta-cubierta según I con una $T_g > 80^\circ\text{C}$. De modo igualmente preferente, la masa de moldeo según la invención, en la que la segunda composición de partícula núcleo-cubierta-cubierta I tiene una $T_g < -10^\circ\text{C}$, tiene asimismo una tercera composición de partícula núcleo-cubierta-cubierta según I con una $T_g > 80^\circ\text{C}$. De modo muy especialmente preferente, una masa de moldeo según la invención está caracterizada por que la segunda composición de la partícula núcleo-cubierta-cubierta según I tiene una $T_g < -10^\circ\text{C}$, una primera composición de partícula núcleo-cubierta-cubierta según I con una $T_g > 80^\circ\text{C}$, y una tercera composición de partícula núcleo-cubierta-cubierta según I con una $T_g > 80^\circ\text{C}$.

10

15

20

25

La iniciación de las polimerizaciones b), c) y/o d) se puede efectuar con los iniciadores usuales para la polimerización en emulsión. Iniciadores orgánicos apropiados son, por ejemplo, hidroperóxidos, como hidroperóxido de terc-butilo o hidroperóxido de cumol. Son iniciadores inorgánicos apropiados peróxido de hidrógeno, así como las sales metálicas alcalinas y amónicas de ácido peroxodisulfúrico, en especial peroxodisulfato sódico y potásico. Los citados iniciadores se pueden emplear tanto por separado como también en mezcla. Éstos se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,05 a un 3,0 % en peso, referido al peso total de monómeros de la respectiva etapa.

En otra forma de realización preferente, la polimerización en los pasos b) a d) se inicia bajo empleo de un peroxodisulfato, preferentemente bajo empleo de peroxodisulfato amónico y/o alcalino.

30

35

Como iniciador de polimerización se puede emplear, por ejemplo, un 0,01 a un 0,5 % en peso de peroxodisulfato alcalino o amónico, referido a la fase acuosa, desencadenándose la polimerización a temperaturas de 60 a 95°C. Preferentemente se trabaja con sistemas redox, a modo de ejemplo constituidos por un 0,01 a un 0,05 % en peso de hidroperóxidos orgánicos y un 0,05 a un 0,15 % en peso de Rongalit® a temperaturas de 70 a 85°C. En la polimerización de la fase dura, por regla general se emplea concomitantemente una cantidad apropiada de un agente de transferencia de cadenas, por ejemplo de un mercaptano, para igualar el peso molecular del polímero de fase dura al de la masa de moldeo, que se debe modificar con el polímero en emulsión trifásico.

El iniciador se puede disponer o añadir con dosificación. Además, también es posible disponer una parte de iniciador y dosificar el resto.

La estabilización de la carga se puede efectuar por medio de emulsionantes y/o coloides de protección. La estabilización se efectúa preferentemente mediante emulsionantes para obtener una baja viscosidad de dispersión.

40

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

En el procedimiento para la obtención de I, en el paso a) se disponen preferentemente 90,00 a 99,99 partes en peso de agua y 0,01 a 10,00 partes en peso de emulsionante, sumándose las partes en peso indicadas para dar 100,00 partes en peso.

45

La cantidad total de emulsionante asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 5 % en peso, en especial a un 0,5 hasta un 3 % en peso, referido al peso total de monómeros A) a J). Emulsionantes especialmente apropiados son emulsionantes aniónicos y/o no iónicos o sus mezclas, en especial:

50

- sulfatos de alquilo, preferentemente aquellos con 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo, etersulfatos de alquilo y alquilarilo con 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo y 1 a 50 unidades óxido de etileno;
- sulfonatos, preferentemente sulfonatos de alquilo con 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo, sulfonatos de alquilarilo con 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo, ésteres y semiésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles con 4 a 15 átomos de carbono en el resto arilo;

en caso dado, en caso dado, estos alcoholes o alquifenoles también pueden estar etoxilados con 1 a 40 unidades óxido de etileno;

- ésteres parciales de ácido fosfórico y sus sales alcalinas y amónicas, preferentemente fosfatos de alquilo y alquilarilo con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, o bien alquilarilo, y 1 a 5 unidades óxido de etileno;
- poliglicoléteres de alquilo, preferentemente con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, o bien alquilarilo, y 8 a 40 unidades óxido de etileno;
- copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, preferentemente copolímeros en bloques, convenientemente con 8 a 40 unidades óxido de etileno, o bien óxido de propileno.

En una forma de realización según la invención, la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de emulsionantes aniónicos, que se seleccionan a partir del grupo constituido por sulfonatos de parafina, sulfosuccinatos de alquilo y parafinas alcoxiladas y sulfonadas.

Preferentemente se emplean mezclas de emulsionante anionico y emulsionante no iónico. En este caso se han probado muy especialmente mezclas de un éster o semiéster de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquifenoles con 4 a 15 átomos de carbono en el resto alquilo como emulsionante aniónico y un poliglicoléter de alquilo, preferentemente con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo y 8 a 40 unidades óxido de etileno, como emulsionante no iónico en una proporción ponderal de 8 : 1 a 1 : 8.

En caso dado, los emulsionantes se pueden emplear también en mezcla con coloides de protección. Coloides de protección apropiados comprenden, entre otros, acetatos de polivinilo parcialmente saponificados, polivinilpirrolidonas, carboximetil-, metil-, hidroxietil-, hidroxipropilcelulosa, almidones, proteínas, ácido poli(met)acrílico, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos, sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftalina-formaldehído, copolímeros de estireno-ácido maleico y ácido viniletermaleico. Si se emplean coloides de protección, éstos se efectúa preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 1,0 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros A) a J). Los coloides de protección se pueden disponer o dosificar antes del comienzo de la polimerización.

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

La polimerización se inicia preferentemente mediante calentamiento de la carga a la temperatura de polimerización y adición con dosificación del iniciador, preferentemente en disolución acuosa. Las dosificaciones de emulsionante y monómeros se pueden llevar a cabo por separado o como mezcla. En el caso de adición con dosificación de mezclas de emulsionante y monómero se procede de modo que emulsionante y monómero se mezclan previamente en un mezclador preconectado al reactor de polimerización. El resto de emulsionante y el resto de monómero que no se dispusieron se añaden con dosificación por separado tras el inicio de la polimerización. Preferentemente se comienza con la dosificación 15 a 35 minutos tras el inicio de la polimerización.

Además, para los fines de la presente invención es especialmente ventajoso que la alimentación contenga un denominado "látex de germinación", que es obtenible preferentemente mediante polimerización de (met)acrilatos de alquilo.

Preferentemente se dispone una emulsión acuosa a) que contiene un látex de germinación. En una forma de realización preferente se dispone un látex de germinación que presenta un diámetro de partícula, medido según el procedimiento de Coulter, en el intervalo de 10,0 a 40,0 nm.

Estos radios reducidos se pueden calcular tras una polimerización definida del látex de germinación, en el que se desarrolla una cubierta alrededor del látex de terminación, y los radios de las partículas producidas de este modo se midieron según el procedimiento de Coulter. Este procedimiento conocido en la literatura para la determinación del tamaño de partículas se basa en la medida de la resistencia eléctrica, que se modifica mediante paso de partículas a través de un orificio de medición estrecho de modo característico. Se pueden extraer otros detalles, por ejemplo, de Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995).

Al látex de germinación se añaden los componentes monoméricos del verdadero núcleo, es decir, la primera composición, preferentemente bajo condiciones tales que se evita la formación de nuevas partículas. De este modo, el polímero producido en la primera etapa de procedimiento se aloja en forma de cubierta alrededor del látex de germinación. Análogamente, los componentes monoméricos del primer material de cubierta (segunda composición) se añaden al polímero en emulsión en condiciones tales que se evita la formación de nuevas partículas. De este modo, el polímero producido en la segunda etapa se aloja en forma de cubierta alrededor del núcleo existente. Para cada cubierta adicional hay que repetir correspondientemente este modo de proceder.

Según otra forma preferente de realización de la presente invención, las partículas núcleo-cubierta-cubierta según la invención, las partículas núcleo-cubierta-cubierta según la invención se obtienen mediante un procedimiento de polimerización en emulsión, en el que se dispone emulsionado un alcohol alifático, preferentemente con 12 a 20 átomos de carbono, en lugar del látex de germinación. En una forma preferente de realización de este procedimiento se emplea alcohol esteárico como alcohol alifático de cadena larga. La estructura núcleo-cubierta-cubierta se obtiene análogamente al procedimiento descrito mediante adición gradual y polimerización de los correspondientes monómeros, evitando la formación de nuevas partículas. El especialista puede extraer otros detalles de las solicitudes de patente DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178yDE 3701579.

No obstante, independientemente del procedimiento concreto, en el ámbito de la presente invención para la obtención de I se ha mostrado especialmente conveniente añadir con dosificación la segunda (según c)) y la tercera composición (según d)) conforme a la medida del consumo.

El ajuste de las longitudes de cadena, en especial de los (co)polímeros de la segunda cubierta (tercera composición) se puede efectuar mediante polimerización del monómero, o bien de la mezcla de monómeros, en presencia de reguladores de peso molecular, como, en especial, los mercaptanos conocidos a tal efecto, como por ejemplo n-butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 2-mercaptoetanol o tioglicolato de 2-etilhexilo, tetratioglicolato de pentaeritrita, empleándose los reguladores de peso molecular en general en cantidades de un 0,05 a un 5 % en peso, referido a la mezcla de monómeros, preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente en cantidades de un 0,2 a un 1 % en peso, respecto a la mezcla de monómeros (véase, a modo de ejemplo, H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1. página 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, páginas 29611, J. Wiley, New York, 1978). Como regulador de peso molecular se emplea preferentemente n-dodecilmercaptano.

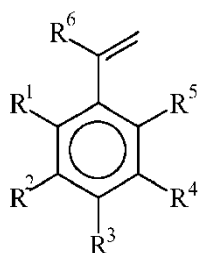
Según la invención, en el procedimiento para la obtención de I, las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) se seleccionan de modo que se obtienen partículas núcleo-cubierta-cubierta con un radio total, medido según el procedimiento de Coulter en el intervalo de > 125,0 nm y < 180 nm, preferentemente en el intervalo de > 128,0 nm y < 160 nm, preferentemente en el intervalo de > 135,0 nm y < 150 nm.

Para los fines de la presente invención, en el procedimiento para la obtención de I es especialmente ventajoso seleccionar las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de tal manera que el peso total de las sustancias A) a J), referido al peso total de la dispersión acuosa, sea al menos un 30 % en peso, y se sitúe preferentemente entre un 40 y un 50 % en peso.

En este caso, el concepto "coagulado" en este contexto designa componentes insolubles en agua, que se pueden separar por filtración, preferentemente mediante filtración de la dispersión, convenientemente a través de un manguito filtrante con un tejido de filtro tensado N° 0.90 DIN 4188. La partícula núcleo-cubierta-cubierta según la invención se pueden obtener a partir de la dispersión, a modo de ejemplo mediante secado por pulverización, coagulación por congelación, precipitación mediante adición electrolítica o mediante carga mecánica o térmica, como es realizable según los documentos DE 27 50 682 A1 o US 4 110 843 por medio de una extrusora de desgasificación. El procedimiento de secado por pulverización es el más frecuente, aunque los demás procedimientos citados tienen la preferencia de que, en este caso, los adyuvantes de polimerización hidrosolubles se pueden separar al menos parcialmente del polímero.

La primera composición según b) de las partículas núcleo-cubierta-cubierta según I comprende

- A) 50,0 a 99,9 partes en peso, preferentemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,
- B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferentemente 0,0 a 19,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,
- C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes, y
- D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I)



(I)

5 Los restos R¹ a R⁵ designan en cada caso de modo independiente entre sí hidrógeno, un halógeno, en especial flúor, cloro o bromo, un grupo C₁₋₆-alquilo o un grupo C₂₋₆-alqueniilo, preferentemente hidrógeno. El resto R⁶ designa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno. Grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono especialmente apropiados son grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, así como ciclopentilo y ciclohexilo.

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

En una forma especial de realización de las partículas núcleo-cubierta-cubierta a emplear según la invención según I, la primera composición comprende

15 A) 75,0 a 99,9 partes en peso, en especial 85,0 a 99,8 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

B) 0,0 a 24,9 partes en peso, preferentemente 0,1 a 14,9 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

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

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

20 sumándose las partes en peso indicadas para dar 100 partes en peso.

Según la invención, los compuestos A), B), C) y D) son diferentes entre sí, en especial los compuestos A) y B) no contienen monómeros reticulantes C).

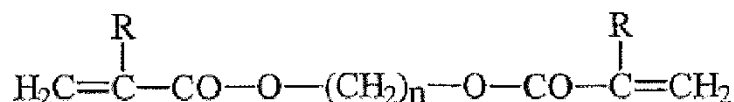
25 Se entiende por los metacrilatos de alquilo (A) mencionados anteriormente ésteres de ácido metacrílico, a modo de ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-octilo, metacrilato de etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de 2-metiloctilo, metacrilato de 2-terc-butilheptilo, metacrilato de 3-iso-propilheptilo, metacrilato de decilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de 5-metilundecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metildodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de 5-metiltridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo, metacrilato de 2-metilhexadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de 5-isopropilheptadecilo, metacrilato de 5-etiloctadecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo, metacrilato de eicosilo, metacrilatos de cicloalquilo, como por ejemplo metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 3-vinil-2-butyl-ciclohexilo, metacrilato de cicloheptilo, metacrilato de ciclooctilo, metacrilato de bornilo y metacrilato de isobornilo.

35 Según una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, la primera composición contiene al menos un 50 % en peso, convenientemente al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, en especial al menos un 85 % en peso de metacrilato de metilo, referido al peso total de los componentes A) a D).

Se entiende por los acrilatos de alquilo (B) mencionados anteriormente ésteres de ácido acrílico, a modo de ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de tert-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de 2-metiloctilo, acrilato de 2-terc-butilheptilo, acrilato de 3-isopropilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de undecilo, acrilato de 5-metilundecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metildodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de 5-metiltridecilo, acrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de 2-etilhexadecilo, acrilato de heptadecilo, acrilato de 5-isopropilheptadecilo, acrilato de 5-etiloctadecilo, acrilato de octadecilo, acrilato de nonadecilo, acrilato de eicosilo, acrilatos de cycloalquilo, como por ejemplo acrilato de cyclopentilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 3-vinil-2-butyl-ciclohexilo, acrilato de cicloheptilo, acrilato de ciclooctilo, acrilato de borniloy acrilato de isobornilo.

Los monómeros reticulantes (C) comprenden todos los compuestos que pueden ocasionar una reticulación bajo las presentes condiciones de polimerización. A éstos pertenecen en especial

(a) (met)acrilatosdifuncionales, preferentemente compuestos de la fórmula general:

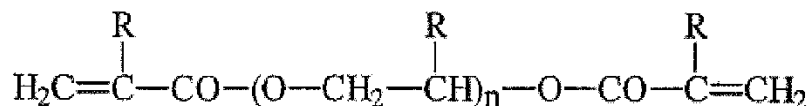


15

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

20

compuestos de la fórmula general:



25

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

30

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

(b) (met)acrilatos tri- o polifuncionales, en especial tri(met)acrilatos de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol,

(c) reticulantes de injerto con al menos dos dobles enlaces C-C de diferente reactividad, en especial metacrilato de alilo y acrilato de alilo; y

35

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

40

La selección de monómero, o bien la selección de proporciones ponderales de monómeros A) a D) de la primera composición se efectúa de tal manera que el polímero obtenible mediante la polimerización de la primera composición presenta una temperatura de transición vítrea Tg de al menos 10°C, preferentemente de al menos 30°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea Tg del polímero se puede determinar de modo conocido por medio de DifferentialScanningCalorimetry (DSC). Además, la temperatura de transición vítrea Tg se puede calcular

previamente de manera aproximada también por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se considera:

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

- 5 representando x_n la fracción másica (% en peso/100) del monómero n, y T_{g_n} la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. El especialista puede extraer otras indicaciones útiles del Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, New York (1975), que indica valores de T_g para los homopolímeros más comunes.

- 10 Según la invención, si no se indica lo contrario, en el caso de datos concretos se efectúa consecutivamente la determinación por medio de la ecuación de Fox.

La segunda composición según c) de las partículas núcleo-cubierta-cubierta según I comprende

E) 80,0 a 99,95 partes en peso de (met)acrilatos,

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

G) 0,0 a 19,95 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I).

- 15 Según la invención, los compuestos E), F) y G) son diferentes entre sí, los compuestos E) no comprenden en especial monómeros reticulantes F).

En una forma de realización especial, la segunda composición de partículas núcleo-cubierta-cubierta según I comprende

E) 80,0 a 91,9 partes en peso de (met)acrilatos,

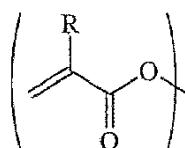
- 20 F) 0,1 a 2,0 partes en peso de monómeros reticulantes, y

G) 8,0 a 19,9 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I),

sumándose las partes en peso indicadas preferentemente para dar 100,0 partes en peso.

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

25



- 30 caracterizando R hidrógeno o un resto metilo. A éstos pertenecen en especial los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo citados anteriormente. Además, también se han mostrado especialmente útiles acrilatos de arilalquilo, en especial acrilato de bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilpentilo y/o fenilhexilo, para los fines de la presente invención. Éstos se emplean preferentemente en una cantidad en el intervalo de un 0,1 a un 40,0 % en peso, referido al peso total de los componentes E) y F).

Según la invención, los monómeros reticulantes F) comprenden los monómeros reticulantes C) citados anteriormente.

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

En el ámbito de una forma muy especialmente preferente de realización de la presente invención, la segunda composición de partículas núcleo-cubierta-cubierta según I comprende

5 E) 90,0 a 99,9 partes en peso de acrilatos de alquilo con 3 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo y/o metacrilatos de alquilo con 7 a 14 átomos de carbono en el resto alquilo, en especial acrilato de butilo y/o metacrilato de dodecilo,

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

G) 0,0 a 9,9 partes en peso, preferentemente 8,0 a 9,9 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I), sumándose las partes en peso preferentemente para dar 100,0 partes en peso.

10 Además, la selección de monómero, o bien la selección de proporciones ponderales de monómeros E), F) y G) de la segunda composición, se efectúa convenientemente de modo que el polímero obtenible mediante la polimerización de la segunda composición presenta una temperatura de transición vítrea T_g menor que 30°C, preferentemente menor que 10°C, en especial en el intervalo de 0 a -75°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea T_g del polímero, como se menciona anteriormente, se puede determinar por medio de DifferentialScanningCalorimetry (DSC) y/o calcular previamente de manera aproximada por medio de la ecuación de Fox. Según la invención, la
15 determinación se efectúa a través de la ecuación de Fox.

La tercera composición según d) de las partículas núcleo-cubierta-cubierta según I comprende H) 50,0 a 100,0 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

20 I) 0,0 a 40,0 partes en peso de acrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, y

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

En una forma de realización preferente, la tercera composición de partículas núcleo-cubierta según I contiene

25 H) 60,0 a 100,0 partes en peso, preferentemente 77,0 a 99,9 partes en peso, en especial 85,0 a 99,5 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

I) 0,0 a 30,0 partes en peso, en especial 0,1 a 15,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en especial 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo,

30 J) 0,0 a 10,0 partes en peso, preferentemente 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I),

sumándose las partes en peso indicadas preferentemente para dar 100,0 partes en peso.

Según una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, la tercera composición de partículas núcleo-cubierta-cubierta según I, respecto al peso total de componentes H) a J), contiene al menos un 50 % en peso, convenientemente al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, en especial
35 al menos un 85 % en peso de metacrilato de metilo.

Además, la selección de monómero, o bien la selección de proporciones ponderales de monómeros H), I) y J) de la tercera composición, se efectúa convenientemente de modo que el polímero obtenible mediante la polimerización de la tercera composición presenta una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 10°C, preferentemente de al menos 30°C. En este caso, la temperatura de transición vítrea T_g del polímero, como se menciona anteriormente, se
40 puede determinar por medio de DifferentialScanningCalorimetry (DSC) y/o calcular previamente de manera aproximada por medio de la ecuación de Fox. Según la invención, la determinación se efectúa a través de la ecuación de Fox.

ES 2 681 292 T3

La partícula núcleo-cubierta-cubierta I sirve para la mejora de la tenacidad al impacto de materiales sintéticos termoplásticos duros, que son compatibles con la fase dura, preferentemente en las masas de moldeo según la invención, como masas de moldeo de poli(met)acrilato, en especial metacrilato de polimetilo.

El polímero (met)acrílico según II, al menos uno, comprende preferentemente, referido a su peso total en cada caso,

- 5 a) 52,0 a 100,0 % en peso de unidades recurrentes metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo,
- b) 0,0 a 40,0 % en peso de unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial hasta 4 átomos de carbono en el resto alquilo, y
- c) 0,0 a 8,0 % en peso de unidades recurrentes de estireno de la fórmula general (I),
- 10 sumándose los porcentajes en peso para dar un 100,0 %.

De modo especialmente preferente, el polímero de (met)acrilato según II, al menos uno, comprende, referido a su peso total en cada caso,

- 15 a) 68,0 a 100,0 % en peso, de modo especialmente preferente 75,0 a 99,9 % en peso, en especial 85,0 a 99,5 % en peso de unidades recurrentes metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo,
- b) 0,0 a 25,0 % en peso, de modo especialmente preferente 0,1 a 17,0 % en peso, en especial 0,5 a 15,0 % en peso de unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial hasta 4 átomos de carbono en el resto alquilo, y
- c) 0,0 a 8,0 % en pesode unidades recurrentes de estireno de la fórmula general (I),
- 20 sumándose los porcentajes en peso para dar un 100,0 % en peso.

Según otra forma especialmente preferente de realización de la presente invención, el polímero (met)acrílico según II comprende al menos, referido a su peso total, al menos un 50,0 % en peso, convenientemente al menos un 60,0 % en peso, preferentemente al menos un 75,0 % en peso, en especial al menos un 85 % en peso de unidades recurrentes metacrilato de metilo.

- 25 Según otra forma igualmente preferente de realización de la presente invención, el polímero (met)acrílico según II contiene al menos ≤ 8 % en pesode unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, preferentemente ≤ 6 % en peso, de modo más preferente ≤ 4 % en peso, muy preferentemente ≤ 2 % en peso, de modo muy especialmente preferente ≤ 1 % en peso, referido al peso total de polímero (met)acrílico según II. De modo especialmente preferente, en el caso de las unidades recurrentes acrilato de alquilo se trata de
- 30 unidades recurrentes acrilato de metilo.

Además, el polímero (met)acrílico según II, al menos uno, presenta preferentemente una media numérica de peso molecular en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 50.000 a 500.000 g/mol, en especial en el intervalo de 60.000 a 100.000 g/mol. En este caso, el peso molecular se puede determinar, a modo de ejemplo, por medio de cromatografía de permeación en gel bajo calibrado con un patrón de poliestireno.

- 35 De modo muy especialmente preferente, el componente II comprende dos o más polímeros (met)acrílicos diferentes. En especial es preferente que este polímero (met)acrílico presente bajo peso molecular en el caso de presencia de al menos otro polímero (met)acrílico. Es especialmente preferente que el polímero (met)acrílico de bajo peso molecular posea una media numérica de peso molecular en el intervalo de 1.000 a 70.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 5.000 a 60.000 g/mol. El polímero (met)acrílico de bajo peso molecular puede presentar una
- 40 proporción de un 2-20 % en peso, preferentemente de un 5-10 % en peso, referido al peso total de polímero (met)acrílico II. Con la adición proporcional de un polímero (met)acrílico de bajo peso molecular se mejora la elaborabilidad de la masa de moldeo obtenida en total en moldeo por inyección o en inyección estampada. El especialista conoce rectificadores de fluidez de uso común en forma de polímeros (met)acrílicos de bajo peso molecular.

5 El polímero (met)acrílico según II, al menos uno, se puede presentar también como al menos un copolímero, preferentemente como al menos un copolímero de Tg elevada. En el sentido de la presente invención, se entiende por "Tg elevada" que el copolímero de Tg elevada posee una Tg (temperatura de transición vítrea) más elevada que metacrilato de polimetilo, preferentemente al menos 110°C, preferentemente al menos 115°C, de modo más
10 preferente al menos 120°C, y de modo especialmente preferente incluso al menos 125°C, medido según calorimetría de barrido diferencial bajo atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 11357. Una composición de "Tg elevada" puede ser a) un copolímero de "Tg elevada" elevada constituido por metacrilato de metilo y al menos otro monómero, presentando el copolímero resultante una Tg mayor que la de metacrilato de de metilo, de aproximadamente 105°C, o b) una mezcla de un polímero (met)acrílico y al menos un polímero miscible, semimiscible o compatible, siendo la Tg total, en el caso de un polímero miscible, o al menos una de las Tg, en el caso de un polímero semimiscible, mayor que 110°C, o c) metacrilato de polimetilo con un grado de sindiotacticidad más elevado que PMMA polimerizado estadísticamente.

15 Monómeros apropiados, que pueden conceder una Tg más elevada en un copolímero, comprenden, pero no están limitados a ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido itacónico, estirenos sustituidos, alfa-metilestireno, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de isobornilo, metacrilato de norbornilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilatos de ciclohexilo sustituidos, vinilciclohexano, metacrilatos de fenilo, acrilamidas, N-isopropilacrilamida, metacrilamidas, maleimidias sustituidas, glutarimidias y maleimidias.

20 En una forma de realización preferente, la masa de moldeo según la invención contiene hasta un 45 % en peso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo según III, en especial un 1,0 a un 45 % en peso, referido al peso total de la masa de moldeo. De modo especialmente preferente, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo según III se obtienen y/o son obtenibles mediante polimerización de una mezcla que está constituida por

70 a 92 % en pesode estireno,

8 a 30 % en pesode acrilonitrilo, y

0 a 22 % en pesode otros comonómeros, referido respectivamente al peso total de la mezcla.

25 Las masas de moldeo según la invención pueden contener otros aditivos según IV, en especial polímeros, para modificar las propiedades de modo apropiado.

Los aditivos habituales según IV se pueden mezclar en cualquier etapa de elaboración apropiada a tal efecto. Entre estos aditivos habituales cuentan, entre otros, colorantes, pigmentos, cargas, fibras de refuerzo, agentes deslizantes, agentes de protección UV, etc.

30 Respecto al peso total de la masa de moldeo según la invención, ésta masa de moldeo puede contener un 0,1 a un 10,0 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 5,0 % en peso, en especial un 1,0 a un 4,0 % en peso de otro polímero (AP) como aditivo según IV, que presenta una media ponderal de peso molecular más elevada en al menos un 10 %, preferentemente al menos un 50 %, en especial al menos un 100 %, en comparación con el polímero (met)acrílico según II, al menos uno. En este caso, el peso molecular se puede determinar, a modo de ejemplo, por
35 medio de cromatografía de permeación en gel bajo calibrado con un patrón de poliestireno.

Polímeros (AP) especialmente apropiados según la invención comprenden, referido respectivamente a su peso total, de modo preferente

40 a) 52,0 a 100,0 % en peso, convenientemente 60,0 a 100,0 % en peso, de modo especialmente preferente un 75,0 a 99,9 % en peso, en especial 85,0 a 99,5 % en peso, de unidades recurrentes metacrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial 1 a 4, átomos de carbono en el resto alquilo,

b) 0,0 a 40,0 % en peso, convenientemente 0,0 a 32,0 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a 17,0 % en peso, en especial 0,5 a 7,0 Gew.- %, de unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, convenientemente 1 a 8, en especial 1 a 4, átomos de carbono en el resto alquilo, y

c) 0,0 a 8,0 % en pesode unidades recurrentes de estireno de la fórmula general (I),

45 sumándose los porcentajes ponderales para dar un 100,0 % en peso.

Según una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, el polímero (AP), respecto a su peso total, contiene al menos un 50,0 % en peso, convenientemente al menos un 60,0 % en peso, preferentemente al menos un 75,0 % en peso, en especial al menos un 85,0 % en peso de unidades recurrentes metacrilato de metilo.

5 Además, el polímero (AP) presenta preferentemente una media ponderal de peso molecular en el intervalo de 10.000 a 100.000.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 50.000 a 5.000.000 g/mol, convenientemente en el intervalo de 100.000 a 1.000.000 g/mol, en especial en el intervalo de 250.000 a 600.000 g/mol. En este caso, el peso molecular se puede determinar, a modo de ejemplo, por medio de cromatografía de permeación en gel bajo calibrado con un patrón de poliestireno.

10 Otros polímeros (AP) apropiados son poliacrilonitrilos, poliestireno, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, politetrafluoretileno y cloruros de polivinilo. Los polímeros se pueden emplear por separado o como mezcla.

15 La masa de moldeo según la invención se puede producir de diversas maneras. A modo de ejemplo, se puede mezclar la dispersión de la partícula núcleo-cubierta-cubierta I con una dispersión acuosa de componente de mezcla y coagular la mezcla, separar la fase acuosa y fundir el coagulado para dar una masa moldeada. En este procedimiento se puede obtener un mezclado especialmente uniforme de ambas masas. Los componentes también se pueden producir por separado y aislar, y meclar en forma de sus fusiones o como polvos o granulados, y homogeneizar en una extrusora de varios husillos o en un carro de cilindros.

La masa de moldeo según la invención presenta preferentemente lo siguiente:

- 20 a. una tenacidad al impacto de Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², de modo preferente de al menos 60,0 kJ/m², preferentemente de al menos 80,0 kJ/m² a 23°C, y
- b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de ≤ 3% a 23 °C, preferentemente de ≤ 2% a 23 °C, más preferentemente de ≤ 1,5% a 23 °C, de modo muy especialmente preferente de ≤ 1,0% a 23 °C, y una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de ≤ 21% a 80 °C, preferentemente de ≤ 20% a 80 °C, más preferentemente de ≤ 18% a 80 °C, muy preferentemente de ≤ 16% a 80 °C, y
- 25 c. una temperatura de reblandecimiento de Vicat según la norma DIN ISO 306 (Aug. 1994) de ≥ 98°C, de modo preferente ≥ 99°C, preferentemente ≥ 100°C, muy preferentemente ≥ 102°C, y
- d. una tasa de volumen de fusión (MVR) según la norma ISO 1133 (230°C; 3,8 Kg) de ≥ 1,5 cm³/10min, preferentemente de ≥ 2,0 cm³/10min, de modo más preferente de ≥ 2,5 cm³/10min.

30 En el ámbito de la presente invención se efectúa una determinación de turbidez de las masas de moldeo según la invención siempre en cuerpos moldeados por fundición inyectada de 3 mm.

Otro objeto de esta solicitud es un artículo moldeado que es obtenible a partir de la masa de moldeo según la invención.

35 La masa de moldeo según la invención es apropiada en especial para la producción de artículos moldeados, convenientemente con un grosor de capa superior a 1 mm, como bandas extrusionadas de 1 a 10 mm de grosor, que se pueden perforar convenientemente y son útiles, a modo de ejemplo, para la producción de obturadores imprimibles para aparatos eléctricos, o para la producción de cuerpos moldeados inyectados de calidad elevada, por ejemplo cristales para automóviles. Del mismo modo, a partir de ésta se pueden producir láminas más delgadas, con un grosor, por ejemplo, de 50 µm.

El artículo moldeado según la invención presenta preferentemente lo siguiente:

- 40 a. una tenacidad al impacto de Charpy según la norma ISO 179 de al menos 40,0 kJ/m², de modo preferente de al menos 60,0 kJ/m², preferentemente de al menos 80,0 kJ/m² a 23°C, y
- b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de ≤ 3% a 23 °C, preferentemente de ≤ 2% a 23 °C, más preferentemente de ≤ 1,5% a 23 °C, muy preferentemente de ≤ 1,0% a 23 °C, y una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de ≤ 21% a 80 °C, preferentemente de ≤ 20% bei 80 °C, más preferentemente de ≤ 18% bei 80 °C, muy preferentemente de ≤ 16% a 80 °C, y
- 45

- c. una temperatura de reblandecimiento de Vicat según la norma DIN ISO 306 (Aug. 1994) de $\geq 98^{\circ}\text{C}$, de modo preferente $\geq 99^{\circ}\text{C}$, preferentemente $\geq 100^{\circ}\text{C}$, muy preferentemente $\geq 102^{\circ}\text{C}$, y
- d. una tasa de volumen de fusión (MVR) según la norma ISO 1133 (230°C ; 3,8Kg) de $\geq 1,5 \text{ cm}^3/10\text{min}$, preferentemente $\geq 2,0 \text{ cm}^3/10\text{min}$, más preferentemente de $\geq 2,5 \text{ cm}^3/10\text{min}$.

5 En el ámbito de la presente invención se efectúa una determinación de turbidez de los artículos moldeados según la invención en cuerpos moldeados de fundición inyectada de 3 mm (los cuerpos moldeados de fundición inyectada se obtienen regranolándose los artículos moldeados y moldeándose éstos por inyección a continuación para dar los cuerpos moldeados necesarios).

10 Debido a las sorprendentes propiedades encontradas de un aumento de turbidez claramente reducido a temperatura elevada, los productos son especialmente apropiados para aplicaciones como iluminación y acristalamientos. En el caso de empleo de productos en aplicaciones de iluminación con coloración de señales no es de esperar un desplazamiento del lugar de color debido a un aumento de turbidez.

15 Se da otro campo de empleo para la masa de moldeo modificada a tenacidad al impacto según la invención para acristalamientos de automóvil. Se cumplen los requisitos de tenacidad en combinación con estabilidad termodimensional y propiedades ópticas, como transparencia elevada con turbidez muy reducida incluso a temperaturas elevadas.

Por lo tanto, la invención se refiere además al empleo de la masa de moldeo según la invención, así como al empleo del artículo moldeado según la invención.

20 La invención se refiere en especial al empleo de la masa de moldeo según la invención para la producción de componentes grandes y/o de pared delgada en moldeo por inyección y para la producción de acristalamientos/vidriados (como por ejemplo cubiertas de cristal para iluminaciones de vehículos, es decir, faros o faros traseros; vidrios de cubierta teñidos para iluminación de automóviles; otras aplicaciones de iluminación versátiles para alumbrados interiores y/o exteriores de edificios, que deben cumplir requisitos elevados respecto a vandalismo, estabilidad térmica y buena elaborabilidad).

25 La producción de las citadas piezas moldeadas con procedimiento de moldeo por inyección o inyección estampada requiere con especial frecuencia buenas propiedades de fluidez de la masa de moldeo fundida debido a las dimensiones, frecuentemente de gran formato, y a los grosores de pared reducidos.

30 El empleo de la masa moldeada según la invención para la producción de las mencionadas cubiertas de cristal teñidas para iluminación de automóviles es especialmente relevante, ya que estas cubiertas de cristal teñidas deben cumplir requisitos legales reglamentados respecto a lugares de color según las normas SAE y ECE:

La invención se refiere además al empleo de la masa de moldeo según la invención para la producción de pantallas para aparatos de comunicación, en especial PDAs, teléfonos móviles, teléfonos celulares, preferentemente smartphones; tablet-PCs; aparatos de televisión; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos.

35 La invención se refiere en especial al empleo de la masa de moldeo según la invención para la producción de componentes grandes y/o de pared delgada en moldeo por inyección, que entran en contacto con medios calientes y/o radiación de calor (por ejemplo lucernarios), y deben cumplir requisitos elevados, en especial respecto a la estabilidad térmica, por este motivo.

40 En especial, la invención se refiere además al empleo del artículo moldeado según la invención como componentes tenaces al impacto y grandes y/o de pared delgada por moldeo por inyección, acristalamientos/vidriados (como por ejemplo cubiertas de cristal para iluminaciones de vehículos, es decir, faros o faros traseros; vidrios de cubierta teñidos para iluminación de automóviles; otras aplicaciones de iluminación versátiles para alumbrados interiores y/o exteriores de edificios, que deben cumplir requisitos elevados respecto a vandalismo, estabilidad térmica y buena elaborabilidad).

45 La invención se refiere además al empleo del artículo moldeado según la invención como pantallas para aparatos de comunicación, en especial aparatos de comunicación, en especial PDAs, teléfonos móviles, teléfonos celulares, preferentemente smartphones; tablet-PCs; aparatos de televisión; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente.

Ejemplos

Partícula núcleo-cubierta-cubierta I (VB1-3 y B1-3)

Producción del látex de germinación

5 Se obtuvo un látex de germinación por medio de polimerización en emulsión de una composición monomérica que contenía un 98 % en peso de acrilato de etilo y un 2 % de metacrilato de alilo. Estas partículas, de aproximadamente 20 nm de tamaño en diámetro, se presentaban aproximadamente en un 10 % en peso en agua.

Producción de las partículas núcleo-cubierta-cubierta

10 Todas las partículas núcleo-cubierta-cubierta descritas a continuación se produjeron por medio de polimerización en emulsión según la siguiente prescripción de producción A (Ejemplos B1, B2, B3 según la invención y Ejemplo comparativo VB1), o bien la siguiente prescripción de producción B (Ejemplo comparativo VB2 y VB3). En este caso se emplearon las emulsiones (i) a (iii) indicadas en la tabla 1.

Ejemplos B1, B2, B3 y Ejemplo comparativo VB1

Producción de partículas núcleo-cubierta-cubierta mediante el procedimiento de producción A

15 Se dispusieron 1,711 kg de agua en una caldera de polimerización a 83°C (temperatura interna de caldera) bajo agitación. Se efectuó una adición de 1,37 g de carbonato sódico y látex de germinación. A continuación se añadió con dosificación la emulsión (i) durante 1 h. La emulsión (ii) se añadió con dosificación 10 min después del final de la alimentación de la emulsión (i) durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 2 h. A continuación se añadió con dosificación la emulsión (iii) aproximadamente 60 min después del final de la alimentación de la emulsión (ii) durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 1 h. Se enfrió a 30°C 30 min después del final de la alimentación de la emulsión (iii).

20 Para la separación de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se congeló la dispersión a -20°C durante 2 días, después se descongeló de nuevo y se separó la dispersión coagulada a través de un tejido filtrante. El secado del producto sólido se efectuó a 50°C en armario de secado (duración: aproximadamente 3 días). El tamaño de partícula de las partículas núcleo-cubierta-cubierta (véase Tabla 2) se determinó con ayuda de un Nano-Sizer® N5 de Coulter, midiéndose las partículas en dispersión.

Ejemplos comparativos VB2 y VB3

Producción de partículas núcleo-cubierta-cubierta mediante el procedimiento de producción B

30 Se dispusieron 1,711 kg de agua en una caldera de polimerización a 52°C (temperatura interna de caldera) bajo agitación, y se añadieron 0,10 g de ácido acético, 0,0034 g de sulfato de hierro (II), 0,69 g de disulfito sódico, así como el látex de germinación. A continuación se añadió con dosificación la emulsión (i) durante 1,5 h. Se añadieron 7,46 g de disulfito sódico disueltos en 100 g de agua 10 min después del final de la emulsión (i), y se añadió con dosificación la emulsión (ii) durante un intervalo de tiempo de 2,5 h. A continuación, aproximadamente 30 min después del final de la alimentación de la emulsión (ii) se añadieron 0,62 g de disulfito sódico disueltos en 50 g de agua, y se añadió con dosificación la emulsión (iii) durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 1,5 h. La emulsión (iii) se enfrió a 30°C 30 min después del final de la alimentación.

40 Para la separación de las partículas núcleo-cubierta-cubierta se congeló la dispersión a -20°C durante 2 días, después se descongeló de nuevo y se separó la dispersión coagulada a través de un tejido filtrante. El secado del producto sólido se efectuó a 50°C en armario de secado (duración: aproximadamente 3 días). El tamaño de partícula de las partículas núcleo-cubierta-cubierta (véase Tabla 2) se determinó con ayuda de un Nano-Sizer® N5 de Coulter, midiéndose las partículas en dispersión.

ES 2 681 292 T3

Tabla 1: composición de las emulsiones individuales (todos los datos en [g])

	B1	B2	B3	VB1	VB2	VB3
Látex de germinación	15,00	12,00	5,00	28,00	5,00	13,00
Emulsión (i)						
Agua	878,70	878,70	878,70	878,70	732,69	732,69
Persulfato sódico	0,70	0,70	0,70	0,70	0,51	0,51
Aerosol OT75	5,60	5,60	5,60	5,60	4,67	4,67
Metacrilato de metilo	1071,62	1071,62	1071,62	1071,62	703,47	703,47
Acrilato de etilo	44,74	44,74	44,74	44,74	29,40	29,40
Metacrilato de alilo	2,24	2,24	2,24	2,24	2,21	2,21
Emulsion (ii)						
Agua	606,90	606,90	606,90	606,90	628,65	628,65
Persulfato sódico	1,58	1,58	1,58	1,58	1,44	1,44
AerosolOT75	7,20	7,20	7,20	7,20	7,46	7,46
Acrilato de butilo	1160,63	1160,63	1160,63	1160,63	1219,72	1219,72
Estireno	256,00	256,00	256,00	256,00	262,87	262,87
Metacrilato de alilo	21,57	21,57	21,57	21,57	19,53	19,53
Emulsión (iii)						
Agua	404,30	404,30	404,30	404,30	381,56	381,56
Persulfato sódico	0,70	0,70	0,70	0,70	0,44	0,44
Aerosol OT75	1,08	1,08	1,08	1,08	1,34	1,34
Metacrilato de metilo	614,27	614,27	614,27	614,27	920,45	920,45
Acrilato de etilo	24,93	24,93	24,93	24,93	38,35	38,35

Mezclado de las masas de moldeo

Ejemplos 4, 5, 7, 8 y 10, así como Ejemplos comparativos 1, 2, 3, 6, 9, 11, 12 y 13

Se mezcló en la fusión una masa de moldeo fundamental a base de metacrilato de polimetilo, PLEXIGLAS® 7N, o bien PLEXIGLAS® 8N (firmaEvonik Industries AG, Darmstadt), con una de las respectivas partículas núcleo-cubierta-cubierta B1-B3, o bien VB1-VB3, por medio de la extrusora en diferentes proporciones, correspondiendo la masa de moldeo básica respectivamente al polímero (met)acrílico II.

- 5 Los componentes de la respectiva mezcla se mezclaron intensivamente 3 minutos por medio de un mezclador oscilante, y después se añadieron al embudo de una extrusora monohusilloStork con 35 mm de diámetro de husillo. A una temperatura de fusión de 235°C se extrusionaron los componentes, se extrajeron hebras de la tobera de la extrusora, se enfriaron en baño de agua y se cortaron para dar un granulado de grano uniforme.

- 10 Del granulado obtenido se moldearon por inyección cuerpos de ensayo según la norma ISO 294 en una máquina de moldeo por inyección Battenfeld BA 500. Para la determinación de la tenacidad al impacto se moldearon por inyección cuerpos de ensayo ISO de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm a 250°C. Para la determinación de propiedades ópticas se moldearon por inyección plaquetas de dimensiones 65 mm x 40 mm x 3 mm a 250 °C (por encima de la temperatura de fusión).

Las composiciones de los ejemplos aislados y de los ejemplos comparativos se documentan en la tabla 2.

- 15 Control de masas de moldeo y cuerpos de ensayo producidos a partir de las mismas

Las masas de moldeo, o bien los correspondientes cuerpos de ensayo, se analizaron según los siguientes métodos de medición:

- 20
- Temperatura de reblandecimiento de Vicat (B50, 16 h/80°C): DIN ISO 306 (Aug. 1994)
 - Tenacidad al impacto de Charpy: ISO 179 (1993)
 - Módulo E: ISO 527-2
 - Transmisión (D65/10°): DIN 5033/5036
 - Turbidez (nefelímetro BYK Gardner Hazegard-plus): ASTM D 1003 (1997)
 - MVR (230°C, 3,8Kg): ISO 1133

- 25 Los resultados de los controles se pueden observar en la tabla 2. Se identifican claramente las ventajas de las mezclas según la invención frente a las masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto convencionales de los ejemplos comparativos. Las mezclas según la invención presentan bajos valores de turbidez, por ejemplo también a temperatura más elevada (80°C), determinados según la norma ASTM D1003. Las masas de moldeo según la invención ofrecen además una tenacidad al impacto elevada en comparación con los ejemplos comparativos, sin reducir otras propiedades importantes de las masas de moldeo, en especial la temperatura de reblandecimiento de Vicat, la tasa de volumen de fusión y el módulo E. En parte, los valores obtenidos a este respecto se han mejorado incluso frente a las masas de moldeo conocidas.
- 30

Tabla 2: resultados de ensayo de las masas de moldeo modificadas a tenacidad al impacto (como masa de moldeo se utilizó Plexiglas® excepto en el Ej. 4, en el Ej. 4 se utilizó Plexiglas® 8N como masa de moldeo)

	Ej. comp 1	Ej. comp 2	Ej. comp 3	Ej 4	Ej 5	Ej. comp 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp 9	Ej. 10	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13
Partículas núcleo-cubierta-cubierta	VB1	VB1	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B3	B3	VB2	VB2	VB3
Proporción de partículas de KSS en la masa de moldeo [% en peso]	38%	20%	38%	33%	20%	38%	27%	20%	38%	20%	38%	20%	20%
Radio de partícula [nm]	101	101	129	129	129	145	145	145	165	165	165	165	134
Masa de moldeo	7N	7N	7N	8N	7N	7N	7N	7N	7N	7N	7N	7N	7N
Vicat [°C]	87,8	103,1	96,5	102	102,9	96,2	100,9	102,4	97	101,9	99,6	100,6	102,5
Charpy-SZ a 23°C [kJ/m ²]	81,5	28,4	114,5	103,9	83,2	123,6	105,3	85,3	130,1	90,9	95,9	57,4	34,8
Transmisión de luz [%]	81,5	90,1	91,4	90,5	90,9	91,5	90,8	91,5	89,7	81,5	81	90,8	91,2
Turbidez a 23 °C [%]	0,68	1,6	1	0,8	0,6	1,1	1	0,9	2,2	1,2	1,9	1,5	0,69
Turbidez a 80°C [%]	3,71	6,2	10,2	9,6	7,8	12,5	14,3	11,7	22,1	17,6	22,4	19,2	8,7
Módulo E [MPa]	1843	2664	1888	2071	2560	1610	2257	2610	1819	2412	1828	2384	2616
MVR [cm ³ /10min]	1,59	3,28	1,34	1,57	3,21	1,4	2,95	3,58	1,67	3,39	1,83	3,47	3,24

REIVINDICACIONES

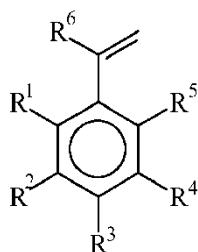
1.- Masa de moldeo que contiene, referido respectivamente a su peso total:

5 I. 10,0 a \leq 35,0 % en peso, preferentemente 12,0 a 33,0 % en peso, de modo más preferente 14,0 a 30,0 % en peso, muy preferentemente 15,0 a 25,0 % en peso, de al menos una partícula núcleo-cubierta, obtenido u obtenible según un procedimiento en el que

a) se dispone agua y emulsionante,

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

- 10 A) 50 a 99,9 partes en peso, preferentemente 71,0 a 99,9 partes en peso de metacrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
 B) 0,0 a 40,0 partes en peso, preferentemente 0,0 a 29,0 partes en peso de acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
 C) 0,1 a 10,0 partes en peso de monómeros reticulantes, y
 D) 0,0 a 8,0 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I)



(I)

15 designando los restos R¹ a R⁵, en cada caso de modo independiente entre sí, hidrógeno, un halógeno, un grupo C₁₋₆-alquilo o un grupo C₂₋₆-alquenilo, y siendo el resto R⁶ hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y polimerizándose hasta una conversión de al menos un 85,0 % en peso, referido al peso total de componentes A), B), C) y D),

20

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

35 seleccionándose las proporciones relativas de todas las sustancias A) a J) de tal manera que se se obtienen partículas núcleo-cubierta-cubierta con un radio total, medido según el procedimiento de Coulter, en el intervalo de > 125,0 nm y < 180 nm, preferentemente en el intervalo de > 128,0 nm y < 160 nm, preferentemente en el intervalo de > 135,0 nm y < 150 nm, y

ES 2 681 292 T3

llevádose a cabo cada polimerización en el procedimiento según I a una temperatura en el intervalo de > 60 a < 95 °C, preferentemente > 70 °C y < 90 °C, además preferentemente ≥ 75 y ≤ 85 °C;

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

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

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

sumándose los porcentajes ponderales de los componentes I) a IV) para dar un 100,0 % en peso, y

10 seleccionándose II o la mezcla de II, III y/o IV de modo que presente un índice de difracción que se diferencia del índice de difracción de I en no más de 0,01, preferentemente en no más de 0,002, de modo preferente en no más de 0,001 unidades, en una medida según la norma ISO 489 (método A).

2.- Masa de moldeo según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda composición de la partícula núcleo-cubierta-cubierta según I contiene como G) más de 8,0 y hasta 19,95 partes en peso, preferentemente 15,0 a 19,95 partes en peso de monómeros de estireno de la fórmula general (I).

15 3.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la segunda composición de la partícula núcleo-cubierta-cubierta según I tiene una $T_g < -10^\circ\text{C}$.

4.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, en el procedimiento para la obtención de I, la polimerización en los pasos b) a d) se inicia bajo empleo de un peroxodisulfato, preferentemente bajo empleo de peroxodisulfato amónico y/o alcalino.

20 5.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo presenta

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

25 b. una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de $\leq 3\%$ a 23 °C, preferentemente de $\leq 2\%$ a 23 °C, más preferentemente de $\leq 1,5\%$ a 23 °C, muy preferentemente de $\leq 1,0\%$ a 23 °C, y una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de $\leq 21\%$ a 80 °C, preferentemente de $\leq 20\%$ bei 80 °C, más preferentemente de $\leq 18\%$ bei 80 °C, muy preferentemente de $\leq 16\%$ a 80 °C, y

c. una temperatura de reblandecimiento de Vicat según la norma DIN ISO 306 (Aug. 1994) de $\geq 98^\circ\text{C}$, de modo preferente $\geq 99^\circ\text{C}$, preferentemente $\geq 100^\circ\text{C}$, muy preferentemente $\geq 102^\circ\text{C}$, y

30 d. una tasa de volumen de fusión (MVR) según la norma ISO 1133 (230°C; 3,8Kg) de $\geq 1,5$ cm³/10min, preferentemente de $\geq 2,0$ cm³/10min, más preferentemente de $\geq 2,5$ cm³/10min.

6.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero (met)acrílico según II, al menos uno, referido respectivamente a su peso total, comprende

35 a) 52,0 a 100,0 % en peso de unidades recurrentes metacrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo,

b) 0,0 a 40,0 % en peso de unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, y

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

sumándose los porcentajes en peso para dar un 100,0 %.

- 7.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero (met)acrílico según II, al menos uno, contiene $\leq 8\%$ en peso de unidades recurrentes acrilato de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, preferentemente $\leq 6\%$ en peso, de modo más preferente $\leq 4\%$ en peso, muy preferentemente $\leq 2\%$ en peso, de modo muy especialmente preferente $\leq 1\%$ en peso, referido respectivamente a su peso total.
- 8.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo contiene copolímeros de estireno-acrilonitrilo según III, obteniéndose los copolímeros de estireno-acrilonitrilo mediante polimerización de una mezcla, que está constituida por
- 70 a 92 % en peso de estireno,
- 8 a 30 % en peso de acrilonitrilo, y
- 0 a 22 % en peso de otros comonómeros, referido respectivamente al peso total de la mezcla.
- 9.- Masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa de moldeo presenta un 0,1 a un 10,0 % en peso de otro polímero como aditivo según IV, que presenta una media ponderal de peso molecular más elevada en un 10 % en comparación con el polímero (met)acrílico según II, al menos uno.
- 10.- Artículo de moldeo obtenible a partir de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 11.- Artículo según la reivindicación 10, caracterizado por que el artículo de moldeo presenta
- una tenacidad al impacto de Charpy según la norma ISO 179 de al menos $40,0 \text{ kJ/m}^2$, de modo preferente de al menos $60,0 \text{ kJ/m}^2$, preferentemente de al menos $80,0 \text{ kJ/m}^2$ a 23°C , y
 - una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de $\leq 3\%$ a 23°C , preferentemente de $\leq 2\%$ a 23°C , más preferentemente de $\leq 1,5\%$ a 23°C , de modo muy especialmente preferente de $\leq 1,0\%$ a 23°C , y una turbidez según la norma ASTM D 1003 (1997) de $\leq 21\%$ a 80°C , preferentemente de $\leq 20\%$ a 80°C , más preferentemente de $\leq 18\%$ a 80°C , muy preferentemente de $\leq 16\%$ a 80°C , y
 - una temperatura de reblandecimiento de Vicat según la norma DIN ISO 306 (Aug. 1994) de $\geq 98^\circ\text{C}$, de modo preferente $\geq 99^\circ\text{C}$, preferentemente $\geq 100^\circ\text{C}$, muy preferentemente $\geq 102^\circ\text{C}$, y
 - una tasa de volumen de fusión (MVR) según la norma ISO 1133 (230°C ; 3,8 Kg) de $\geq 1,5 \text{ cm}^3/10\text{min}$, preferentemente de $\geq 2,0 \text{ cm}^3/10\text{min}$, de modo más preferente de $\geq 2,5 \text{ cm}^3/10\text{min}$.
- 12.- Empleo de una masa de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de componentes grandes y/o de pared delgada tenaces al impacto;
- para la producción de acristalamientos/vidriados, en especial cubiertas de cristal para iluminaciones de vehículos, en especial faros o faros traseros o vidrios de cubierta teñidos para iluminación de automóviles;
- para la producción de pantallas para aparatos de comunicación, en especial PDAs, teléfonos móviles, teléfonos celulares, preferentemente smartphones; tablet-PCs; aparatos de televisión; aparatos de cocina y otros aparatos electrónicos,
- o para la producción de iluminaciones interiores y/o exteriores de edificios.
- 13.- Empleo de un artículo moldeado según una de las reivindicaciones 10 u 11 como componente tenaz al impacto y grande y/o de pared delgada a partir de moldeo por inyección;
- como acristalamientos/vidriados (como por ejemplo cubiertas de cristal para iluminaciones de vehículos, es decir, faros o faros traseros; vidrios de cubierta teñidos para iluminación de automóviles; como pantalla para un aparato de comunicación, en especial un PDA, un teléfono móvil, un teléfono celular, preferentemente un smartphone; un aparato de televisión, una tablet-PC; un aparato de cocina u otro aparato electrónico; o
- como iluminaciones interiores y/o exteriores de edificios.