

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 290**

51 Int. Cl.:

C09B 67/46 (2006.01)

C09B 67/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2011 PCT/EP2011/061303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004257**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2011 E 11738654 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2591057**

54 Título: **Pintura líquida basada en agua que contiene aditivos dispersantes termoestables para el teñido de poli(met)acrilatos**

30 Prioridad:

09.07.2010 DE 102010031183

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

13.02.2020

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHWARZ-BARAC, SABINE;
RECKTENWALD, ROGER;
GOLDACKER, THORSTEN;
GOLCHERT, URSULA;
KHRENOV, VICTOR;
NAU, STEFAN;
MEHLER, NILS;
SADO, KRZYSZTOF;
BECKER, ERNST;
BENDZKO, NORBERT;
HENN, JOACHIM;
VOGT, MARKUS;
SCHUBERT, MARKUS;
CLEFF, DANIEL y
RIEDEL-BENDZKO, BIRGIT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 742 290 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

Pintura líquida basada en agua que contiene aditivos dispersantes termoestables para el teñido de poli(met)acrilatos

5 La invención se refiere a un procedimiento para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, preferentemente de una masa de moldeo de (met)acrilato de polimetilo, con preparaciones colorantes acuosas.

Son conocidas preparaciones de agente colorante para el teñido de objetos de material sintético.

10 De este modo, el documento US-PS 3,956,008 describe una dispersión líquida para el teñido de objetos de material sintético, consistente en partículas inorgánicas entre 2 y 50 μm de tamaño y un sistema tensioactivo de ésteres de sorbita. No se describen sistemas acuosos.

El documento US-PS 3,992,343 describe un sistema de dispersión acuoso, constituido por partículas de pigmento orgánicas o inorgánicas, agua y un agente dispersante, siendo el agente dispersante muy específico.

El documento US-PS 4,091,034 describe una formulación de colorante azul, hidrosoluble, de un colorante de trifenilmetano. Como dispersión acuosa se emplea ésta para el teñido de materiales textiles.

15 El documento US-PS 4,167,503 describe una formulación líquida basada en un soporte de un derivado de polioxietileno, PEG y otro aditivo. No se emplea agua como disolvente.

El documento US-PS 4,169,203 da a conocer pigmentos hidrosolubles poliméricos, que están constituidos por una estructura polimérica no cromófora y grupos cromóforos enlazados químicamente a la misma.

20 El documento US-PS 4,341,565 describe una formulación de colorante líquida constituida por pigmento sólido, una fase líquida de ésteres de alcoholes de cadena larga y ácidos de cadena larga, así como un agente auxiliar gelificante.

El documento US-PS 4,871,416 describe igualmente recetas de base orgánica.

El documento US-PS 4,634,471 describe recetas con disolventes orgánicos.

El documento US-PS 4,804,719 describe una formulación dispersable en agua, que contiene un polímero.

25 El documento US-PS 4,910,236 describe una tinta de imprenta, constituida por una emulsión acuosa de agua y emulsionante y una fase orgánica de resinas olefinicas y pigmento. En un paso posterior se extrae el agua de la formulación.

El documento US-PS 5,043,376 describe un sistema no acuoso.

30 El documento US-PS 5,104,913 representa una solicitud parcial del documento US-PS'376 y describe un procedimiento para la producción de una dispersión de colorante acuosa, aceite en agua.

El documento US-PS 5,308,395 describe igualmente una disolución orgánica.

En el documento US-PS 5,328,506 se moldean un colorante hidrófilo y agua para dar una masa que se puede elaborar posteriormente de manera adicional con las herramientas y máquinas habituales en la producción de colorante.

35 El documento US-PS 5,759,472 describe un procedimiento para el moldeo de materiales sintéticos, constituido por los siguientes pasos: producción de una mezcla de color a partir de un soporte (10 - 75 %), agua (0 - 15 %), un agente dispersante (0,1 - 10 %) y un colorante (10 - 80 %). Adicionalmente, también pueden estar contenidos polioles. En otro paso de procedimiento posterior se pone a disposición un polímero pulverulento, a continuación se mezcla el sistema soporte con el polvo polimérico y se elabora para dar la mezcla (PE). Una reivindicación
40 subordinada está orientada a la cantidad de 1 - 14 % de agua.

El documento US-PS 6,428,733 describe un sistema volátil, éste contiene una mezcla de glicerina y agua.

El documento US-PS 6,649,122 describe un procedimiento para el teñido de materiales sintéticos termoplásticos, en el que se emplea 10 a 80 por ciento de colorante y como máximo 30 por ciento de agente dispersante, el resto es

agua como disolvente. Como agentes dispersantes se emplean polivinilpirrolidonas, como por ejemplo Sokolan® HP50 (BASF) o ácidos poliacrílicos neutralizados, sales de ácidos ligninsulfónicos, de ácidos naftalinsulfónicos o de ácidos carboxílicos poliméricos. Preferentemente se emplean agentes dispersantes no iónicos, como por ejemplo nonilfenol u octilfenol.

5 El documento DE 10 2006 062439 A1 da a conocer copolímeros (bloque) en peine obtenibles mediante reacción de I al menos un copolímero (bloque) que comprende unidades estireno y anhídrido de ácido maleico, que se obtuvo mediante polimerización viva, radicalaria, con II al menos una monoamina de óxido de polialquileno que presenta un grupo terminal amino primario, a temperaturas de reacción de $\geq 150^{\circ}\text{C}$ y mediante una subsiguiente salinización de al menos 25 % en moles de grupos carboxilo libre del producto de reacción a una temperatura de reacción $< 100^{\circ}\text{C}$,
10 y en caso dado tras adición de H_2O .

El documento WO 2008/080580 A2 describe copolímeros en peine modificados que comprenden las unidades estructurales, su producción mediante reacción de resinas SMA, y en caso dado copolímeros especiales, con una mezcla de al menos una monoamina de óxido de polialquileno y al menos un aminoalcohol, con una mezcla de al menos una monoamina de óxido de polialquileno y al menos una diamina N,N-disustituida, o una mezcla de al menos una monoamina de óxido de polialquileno, al menos una diamina N,N-disustituida, y al menos un polímero seleccionado a partir del grupo constituido por óxidos de polialquileno terminados en monohidroxi, poliésteres terminados en monohidroxi y copolímeros en bloques terminados en monohidroxi de óxido de polialquileno y bloques de poliéster, su reacción subsiguiente, al menos parcial, de cadenas laterales terminadas en monohidroxi para dar fosfatos, o bien de cadenas laterales N',N-disustituidas terminadas en amino para dar sales de amonio cuaternarias, y su empleo como agente humectante y dispersante.

En las soluciones del estado de la técnica citadas anteriormente es desfavorable el empleo más o menos intensivo de disolventes orgánicos en la formulación de colorante.

El empleo de disolventes orgánicos en masas de moldeo de material sintético conduce a un aumento de la concentración de compuestos orgánicos de bajo peso molecular en el polímero, y de este modo a una reducción de las propiedades de los polímeros, como por ejemplo reducción de la temperatura de reblandecimiento de Vicat, o a una sensibilidad a la rotura por tensión más elevada de los objetos producidos a partir de los polímeros.

Las pinturas líquidas obtenibles en el mercado contienen generalmente ésteres de ácidos grasos o aceites blancos como agente aglutinante, que permanecen en el polímero tras el teñido y conducen a un descenso de la temperatura de reblandecimiento de Vicat. Además se pueden observar formaciones de depósitos en el moldeo por inyección.

30 El documento WO 2010/020474 A1 da a conocer un nuevo método para la producción de preparaciones de colorante basadas en agua para masas de moldeo de material sintético termoplásticas. No obstante, las preparaciones de colorante dadas a conocer en el mismo presentan el inconveniente de que las masas de moldeo teñidas con las mismas se pueden amarillear en el caso de carga térmica más elevada, o bien más duradera.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, que no presente los inconvenientes del estado de la técnica esbozados anteriormente, o los presente solo en medida reducida, y que se pueda emplear para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas. Una tarea especial consistía en un procedimiento para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas que aseguren que las masas de moldeo teñidas con las mismas presenten un bajo aumento del valor de amarilleo, también en el caso de carga térmica.

40 La preparación de colorante empleada según la invención será variable universalmente en otra tarea especial.

En una tarea posterior, la preparación de colorante empleada según la invención contribuirá a que las fluctuaciones locales de color en las masas de moldeo teñidas sean menores que en las preparaciones de colorante del estado de la técnica.

45 Otras tareas no citadas explícitamente resultan de la composición total de la siguiente descripción, los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto ahora que, en el caso de empleo de agentes auxiliares dispersantes, que presentan en estado desecado una pérdida de masa como máximo de 15 % en peso en el análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C , se pueden producir preparaciones de colorante acuosas que permiten teñir masas de moldeo termoplásticas de modo que éstas no se amarillean, o lo hagan apenas, y presenten fluctuaciones locales de color muy reducidas en el caso de carga térmica más larga y/o más fuerte.

Sin vincularse a una teoría determinada, los inventores consideran que los aditivos dispersantes especiales empleados en el caso de carga térmica más larga y/o más fuerte se pueden pirolizar en menor medida, forman

menos fragmentos de carbono de cadena corta y, por consiguiente, contribuyen menos al amarilleo. Por consiguiente, con la presente invención se ha conseguido por primera vez producir masas de moldeo termoplásticas teñidas con pintura líquida basada en agua, que se extrusionan a temperaturas elevadas, o bien que se pueden exponer a cargas térmicas elevadas durante más tiempo.

5 Por lo tanto, son objeto de la presente invención el empleo de una preparación de colorante acuosa según la reivindicación 1, masas de moldeo teñidas, o bien materiales sintéticos termoplásticos, según una de las reivindicaciones 4 o 5, así como un procedimiento para el teñido de materiales sintéticos termoplásticos según la reivindicación 6.

10 Otros objetos preferentes de la presente invención resultan de la siguiente descripción, los ejemplos y las reivindicaciones subordinadas.

La presente invención se describe en detalle a continuación.

La invención se refiere al empleo de una preparación de colorante acuosa para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, caracterizado por que contiene

15 a) 1 % en peso a 49 % en peso, preferentemente 5 % en peso a 45 % en peso, de modo especialmente preferente 10 % en peso a 40 % en peso de un aditivo dispersante, que presenta una pérdida de masa como máximo de 15 % en peso en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C,

b) 0,5 % en peso a 50 % en peso de un colorante orgánico líquido,

c) 0 % en peso a 50 % en peso de agentes auxiliares, y

d) 0 % en peso a 98,5 % en peso de agua, preferentemente agua VE,

20 complementándose las partes en peso de componentes a) a d) para dar 100 % en peso, y empleándose como aditivo dispersante

- un copolímero de peso molecular elevado, que comprende al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas; o
- un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo; o
- 25 • copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno,

30 siendo el colorante orgánico soluble una antrapirimidina, quinoftalona, perinona o un colorante monoazoico, y efectuándose la determinación de la pérdida de masa del aditivo dispersante puro en forma desecada con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C y a continuación el análisis isotérmico de 60 min a 260°C, no acondicionándose el aditivo dispersante antes de la medida, sino secándose en un horno desecante hasta constancia de masa; y realizándose la determinación de la pérdida de masa de un polímero en perlas en el polímero en perlas sólido,

debiéndose considerar el agua introducida en el componente d) independientemente del agua introducida de manera eventual a través del componente a). En el componente a), el aditivo dispersante en forma pura se puede introducir en forma pura, así como en forma de disolución acuosa.

35 Se ha mostrado que las masas de moldeo de materiales sintéticos termoplásticos se pueden amarillear en medida demasiado elevada en el caso de teñido con preparaciones de colorante según el documento WO 2010/020474 en el caso de carga térmica elevada y/o larga, por ejemplo moldeo por inyección a 290°C (desplazamiento local de color). Los inventores han identificado como causa de ello el agente auxiliar dispersante EFKA 4550 de la firma Ciba. De este modo se descubrió, por ejemplo, que la carga térmica de un compuesto EFKA 4550 puro (solo masa de moldeo estándar bajo adición de EFKA 4550 sin otros componentes de la preparación de colorante) conduce a
40 un valor de amarilleo elevada en gran medida.

Mediante el empleo de la preparación de colorante acuosa se consigue de modo sorprendente e inesperado solucionar estos problemas con el amarilleo, pero también asegurar simultáneamente que, además de un buen teñido de la masa de moldeo de material sintético termoplástica, también se puede obtener una constancia o incluso un aumento de la temperatura de reblandecimiento de Vicat del cuerpo moldeado de material sintético producido a
45 partir de la masa de moldeo de material sintético termoplástica teñida. Las demás propiedades mecánicas de los cuerpos de moldeo de material sintético permanecen inalteradas.

El empleo según la invención de las preparaciones de colorante con el/los aditivo/s dispersante/s específicos permite sin problema el empleo para el teñido continuo de masas de moldeo de material sintético termoplásticas.

5 A pesar de los efectos mejorados sobre el valor de amarilleo, sorprendentemente se descubrió que los aditivos dispersantes específicos empleados según la invención, con una pérdida de masa como máximo de 15 % en peso en el análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C, son además aptos para estabilizar suficientemente los colorantes en la fase acuosa e impedir la aglomeración, y en consecuencia la sedimentación de los colorantes.

10 Según la invención se emplea un aditivo dispersante con una pérdida de masa en estado desecado como máximo de 15 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, y en especial preferentemente 1 a 4 % en peso en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C.

Son ejemplos apropiados a tal efecto disponibles comercialmente Tego® Dispers 750W y 755W de la firma Evonik Goldschmidt GmbH y Disperbyk® 190 de la firma Byk-Chemie. Tego® Dispers 755W se comercializa, por ejemplo, como aditivo humectante y dispersante polimérico exento de disolvente como disolución al 40 %.

15 Preferentemente se pueden emplear también, por ejemplo, aquellos agentes dispersantes como los que se describen en el documento EP 1 026 178 B1, que se incluyen concomitantemente de manera explícita en la descripción de la presente solicitud. En especial los copolímeros de peso molecular elevado descritos en el ejemplo de producción, que comprenden al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas, se pueden emplear como agente dispersante según la invención. Los agentes dispersantes
20 empleados preferentemente presentan un peso molecular promedio (en peso) de 20.000 a 50.000 g/mol.

25 En otra forma de realización preferente se emplea una disolución acuosa alcalina de un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo como aditivo dispersante. Se produce a partir de un polímero en suspensión de la composición citada anteriormente mediante hidrólisis alcalina (pH 12). El contenido en producto sólido de la disolución acuosa alcalina puede variar entre 0,1 y 10 % en peso, el contenido en producto sólido asciende preferentemente a 2 hasta 6 % en peso, de modo especialmente preferente 3 a 5 % en peso.

De modo igualmente preferente se pueden emplear copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno. Se encuentran ejemplos a tal efecto en la familia Tego® Dispers 65X, preferentemente Tego® Dispers 650, Tego® Dispers 651 y Tego® Dispers 655, que se distribuye por Evonik-Goldschmidt GmbH.

30 La cantidad del respectivo aditivo dispersante empleado según la invención se puede situar preferentemente entre 5 % en peso y 45 % en peso, referido a la cantidad total de la preparación de colorante, la concentración del respectivo aditivo dispersante asciende preferentemente a 10 % en peso hasta 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 20 % en peso a 35 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de preparación de colorante. En este caso se debe destacar a su vez que, en el caso del aditivo dispersante, se puede tratar de una
35 disolución diluida. El dato en porcentaje ponderal se refiere entonces a la masa total de la disolución diluida respectivamente y no al contenido en sustancia activa.

Conforme a la enseñanza según la invención se pueden emplear colorantes orgánicos solubles seleccionados a partir de antrapirimidinas, quinoftalonas, perinonas o colorantes monoazoicos, como por ejemplo Thermoplastrot® 454, Macrolexgelb® G, Sandoplast® Rot G o Solvaperm® Rot G.

40 La cantidad de colorantes orgánicos solubles se puede situar entre 0,5 % en peso y 50 % en peso, referido a la cantidad total de preparación de colorante.

Opcionalmente, a la preparación de colorante empleada según la invención se pueden añadir todos los agentes auxiliares habituales, como por ejemplo agentes para la inhibición de la putrefacción, de la descomposición bacteriana, fungicidas, agentes auxiliares de elución, espesantes y antiespumantes. En este caso se emplean, a modo de ejemplo, los antiespumantes Byk 024 de firma. Byk Chemie y, a modo de ejemplo, el antibactericida Ebotec
45 MT 15, Acticide MBL o Acticide IPW50.

Para el ajuste de la viscosidad óptima de la composición de colorante – en tanto sea necesaria una reducción de la viscosidad – se emplea preferentemente agua, de modo especialmente preferente agua VE.

50 A baja concentración de colorante orgánico soluble en la preparación de colorante, en especial a concentraciones menores que 10 % en peso, se puede requerir una adaptación de la viscosidad, que se efectúa preferentemente mediante adición de uno o varios espesantes. Los espesantes preferentes según la invención no influirán

negativamente sobre la termoestabilidad ni sobre los resultados de exposición a la intemperie de las masas de moldeo teñidas.

Son espesantes apropiados celulosas, en especial etilcelulosa.

5 Son agentes espesantes preferentes para el ajuste de la viscosidad deseada de la preparación de colorante polímeros que contienen grupos carboxilato, que se encuentran a disposición como productos sólidos solubles en agua, o bien álcali, como disoluciones coloidales o dispersiones acuosas, como por ejemplo homo- y copolímeros a base de acetato de vinilo y ácido crotonico, o poli(met)acrilatos parcialmente saponificados. Son especialmente preferentes homo- y copolímeros de ácido acrílico y/o metacrílico en forma de sus sales sódicas.

10 Los polímeros que contienen grupos carboxilo no son hidrosolubles en la forma ácida pura, y se deben llevar a un estado de solvatación apropiado para la coacervación. Con este fin, una parte suficiente de grupos carboxilo se debe presentar en forma de grupos carboxilato. Éstos provocan la solvatación del polímero con agua, de modo que éste se presenta en estado verdaderamente disuelto, o al menos en disolución coloidal. Las verdaderas disoluciones son sensiblemente claras. Las disoluciones coloidales se distinguen por una turbidez más o menos clara. Si el polímero no contiene aún grupos carboxilo neutralizados, una disolución coloidal, ligeramente turbia, se debe transformar en una verdadera disolución mediante neutralización adicional.

15 El estado de solvatación necesario se obtiene mediante un contenido suficiente en grupos carboxilo en el polímero. En el caso de polímeros con contenido elevado en grupos carboxilo, a veces es suficiente ya una neutralización parcial de grupos carboxilo para dar grupos carboxilato, mientras que en el caso de copolímeros con un bajo contenido en grupos carboxilo casi siempre es necesaria una neutralización completa.

20 Si el contenido en grupos carboxilo es demasiado reducido, tampoco en el caso de neutralización completa se puede obtener una solvatación suficiente.

25 El contenido en carboxilato necesario para una solvatación suficiente depende de la hidrofilia del polímero total. Por regla general, éste se sitúa en el intervalo de 3 a 10 % en peso, calculado como COO⁻ y referido al peso del polímero no neutralizado. Si el polímero está constituido completa o predominantemente por unidades de un ácido carboxílico con insaturación etilénica, radicalario, una neutralización completa es ciertamente ventajosa, pero no indispensable. El valor de pH del agente espesante se sitúa preferentemente en el intervalo de 8 a 11, según grado de neutralización.

30 Para la neutralización de grupos carboxilo para dar grupos carboxilato, en principio es apropiada cualquier base que contenga cationes monovalentes. Por motivos económicos, es preferente álcali acuoso, en especial hidróxido sódico.

La proporción de ácido carboxílico con insaturación etilénica no debía ascender preferentemente a menos que 6 ni a más que 80 % en peso, preferentemente 10 a 80 % en peso, en especial 20 a 80 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados para la producción de espesantes. Son preferentes ácido acrílico y/o metacrílico, así como ácido maleico; además son apropiados ácido fumárico, itacónico o crotonico.

35 En la estructura del polímero, como comonómeros pueden participar monómeros no iónicos, muy o poco hidrosolubles con insaturación etilénica. Tienen una acción ventajosa etileno y ésteres alquílicos de ácido acrílico y/o metacrílico, en especial con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo.

40 Su proporción asciende preferentemente a 20 hasta 90 % en peso, de modo especialmente preferente 20 a 80 % en peso, % referido al peso total de monómeros empleados para la producción de los espesantes. Otros comonómeros empleables son, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo o acetato de vinilo. Comonómeros hidrófilos más fuertes o hidrosolubles, como acril- y/o metacrilamida o hidroxialquilésteres de ácido acrílico y/o metacrílico, se pueden emplear concomitantemente, a modo de ejemplo, en proporciones hasta un total de aproximadamente 30 % en peso, preferentemente hasta 10 % en peso, % referido al peso total de monómeros empleados para la producción de los espesantes.

45 Finalmente, también pueden participar en la estructura del polímero proporciones reducidas de comonómeros reticulantes con dos o más grupos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, como diacrilato y dimetacrilato de etilenglicol, acrilato y metacrilato de alilo, en la molécula. No obstante, su proporción debe ser suficientemente reducida para permitir aún una solvatación suficiente, a modo de ejemplo hasta 3, preferentemente hasta 1, en especial hasta 0,1 % en peso, % referido al peso total de monómeros empleados para la producción de los espesantes.

50 Una acción satisfactoria como espesante requiere generalmente un peso molecular de polímero suficiente. En general, éste debe ascender al menos a 20 000, preferentemente 50 000 a 2 millones, determinado respectivamente

como valor de media ponderal. Los espesantes que contienen grupos carboxilato preferentes tienen, en forma de una disolución acuosa ajustada con hidróxido sódico a pH 9 a una concentración de 200 g/l y 20°C, una viscosidad de más de 100, en especial más de 1000 mPa.s. Esta viscosidad se obtiene ya a una concentración de aproximadamente 30 g/l por medio de espesantes de peso molecular muy elevado.

- 5 Los espesantes empleados de modo especialmente preferente en el ámbito de la presente invención se encuentran disponibles comercialmente como Rohagit S de la firma Evonik Röhm GmbH. En el caso de Rohigt S se trata de un polímero en perlas a base de ácido metacrílico. El índice de ácido se indica con 390-440 mg de KOH/g. Por consiguiente, según peso molecular del polímero en perlas a emplear es ajustable una disolución de espesante altamente viscosa (Rohagit S hV), o bien una disolución de espesante de viscosidad media (Rohagit S mV). La viscosidad de disoluciones acuosas depende del contenido en cuerpo sólido, de la temperatura, del grado de neutralización y del tipo de base empleada en la neutralización. La viscosidad de una disolución de Rohagit S al 3 % como sal sódica a 20°C asciende, por ejemplo para Rohagit S mV, a 3800-5500 mPas (viscosímetro de Brookfield, LVT), para Rohagit S hV 7700-11000 mPas. Como concentración mínima se recomienda una disolución de Rohagit S al 3 % en peso.
- 10
- 15 La adición de uno o varios espesantes se puede efectuar por medio de la verdadera dispersión de colorante orgánico soluble y de aditivo dispersante con ayuda de cizallamiento, o bien también tras la dispersión del colorante orgánico soluble y del aditivo dispersante.

El teñido de la masa de moldeo de material sintético termoplástica se puede efectuar directamente mediante adición de la preparación de colorante para dar una masa de moldeo de material sintético no teñida, o a través de una mezcla básica.

20

Se entiende por una mezcla básica una formulación a partir de la preparación de colorante y una masa de moldeo de material sintético, ajustándose la concentración de la preparación de colorante en la mezcla básica de modo que, en el caso de empleo de la mezcla básica para el teñido de masas de moldeo de material sintético no teñidas, se produzca la impresión de color deseada.

- 25 Según la invención se tiñen materiales sintéticos termoplásticos. Como masa de moldeo de material sintético termoplástica se emplea, a modo de ejemplo, una masa de moldeo de (met)acrilato de poli(alquilo), preferentemente una masa de moldeo de (met)acrilato de polimetilo o una masa de moldeo de policarbonato.

A continuación se entiende por masas de moldeo de (met)acrilato de poli(alquilo) masas de moldeo de material sintético de metacrilato (de alquilo) polimerizado o de acrilato (de alquilo) polimerizado, así como de mezclas de ambos tipos de monómeros.

30

En general se obtienen (met)acrilatos de poli(alquilo) mediante polimerización radicalaria de mezclas que contienen (met)acrilatos de alquilo, preferentemente (met)acrilato de metilo. Estas mezclas contienen en general al menos 40 % en peso, preferentemente al menos 60 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos 80 % en peso, referido al peso de monómeros, de (met)acrilato de alquilo.

- 35 Si se trata de (met)acrilatos de polimetilo, las mezclas para la producción de los mismos pueden contener otros (met)acrilatos, que son copolimerizables con metacrilato de metilo. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos. Estos monómeros son extensamente conocidos. A los (met)acrilatos (de alquilo), o bien en abreviatura (met)acrilatos, pertenecen preferentemente aquellos que se derivan de alcoholes saturados, como por ejemplo acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, como por ejemplo (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo; (met)acrilato de arilo, como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, pudiendo estar no sustituidos los restos arilo en cada caso, o estar sustituidos hasta cuatro veces; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; di(met)acrilatos de glicol, como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de alcoholes de éter, como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, como (met)acrilamida de N-(3-dimetilaminopropilo), N-(dietilfosfona)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos que contienen azufre, como (met)acrilato de etilsulfinitilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfonietilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfinitilmetilo, bis((met)acrililoxietil)sulfuro; (met)acrilatos polivalentes, como tri(met)acrilato de trimetilolpropano. Además de los (met)acrilatos descritos anteriormente, las composiciones a polimerizar pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con metacrilato de metilo y los (met)acrilatos citados anteriormente. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno; acrilonitrilo; ésteres vinílicos, como acetato de vinilo; estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como
- 40
- 45
- 50
- 55

5 viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos vinílicos heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

10 vinyl- e isopreniléter; derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y dienos, como por ejemplo divinilbenceno. Estos comonomeros se emplean en general en una cantidad de 0 % en peso a 60 % en peso, preferentemente 0 % en peso a 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 0 % en peso a 20 % en peso, referido al peso de los monómeros, pudiéndose emplear los compuestos por separado o como mezcla. La polimerización se inicia en general con iniciadores radicalarios conocidos. A los iniciadores preferentes pertenecen, entre otros, los azoiniciadores extensamente conocidos en el mundo técnico, como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, así como peroxicompuestos, como 15 peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxidobenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de 20 terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos citados anteriormente entre sí, así como mezclas de los compuestos citados anteriormente con compuestos no citados, que pueden formar igualmente radicales. Estos compuestos se emplean frecuentemente en una cantidad de 0,01 % en peso a 10 % en peso, preferentemente 0,5 % en peso a 3 % en peso, referido al peso de los monómeros. En este caso se pueden emplear diversos poli(met)acrilatos que se diferencian, a modo de ejemplo, en el peso molecular o en la composición de monómeros.

25 Según la invención, también se pueden teñir materiales sintéticos de poli(met)acrilato modificados a tenacidad al impacto.

30 En una primera forma de realización preferente, el material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto está constituido por 20 a 80, preferentemente 30 a 70 % en peso de una matriz de poli(met)acrilato, y 80 a 20, preferentemente 70 a 30 % en peso de partículas de elastómero con un diámetro de partícula medio de 10 a 150 nm (mediciones, por ejemplo, con el método de ultracentrífuga).

En una segunda forma de realización preferente, en la matriz de polimetacrilato está contenido 1 % en peso a 30 % en peso, preferentemente 2 % en peso a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 3 % en peso a 15 % en peso, en especial 5 % en peso a 12 % en peso de un agente de modificación de tenacidad al impacto, que comprende una fase elastomérica de partículas de polímero reticuladas.

35 El material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto (szPMMA) está constituido por una proporción de polímero matriz y una proporción distribuida en la matriz de agentes de modificación de tenacidad al impacto a base de poli(met)acrilatos reticulados.

40 En la extrusora, el agente de modificación a tenacidad al impacto y el polímero matriz se pueden mezclar en la fusión para dar masas de moldeo de polimetacrilato modificadas a tenacidad al impacto. Por regla general, el material descargado se corta en primer lugar para dar granulado. Éste se puede elaborar adicionalmente por medio de extrusión o moldeo por inyección para dar cuerpos moldeados, como placas o piezas moldeadas por inyección.

45 El polímero matriz está constituido en especial por 80 % en peso a 100 % en peso, preferentemente en 90 % en peso – 99,5 % en peso, por unidades de metacrilato de metilo polimerizadas a través de radicales, y en caso dado en 0 % en peso – 20 % en peso, preferentemente en 0,5 % en peso – 10 % en peso por otros comonomeros polimerizables a través de radicales, por ejemplo (met)acrilatos de C₁- a C₄-alquilo, en especial acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. El peso molecular medio M_w (media ponderal) de la matriz se sitúa preferentemente en el intervalo de 90.000 g/mol a 200.000 g/mol, en especial 100.000 g/mol a 150.000 g/mol (determinación de M_w por medio de cromatografía de permeación en gel bajo referencia a metacrilato de polimetilo como patrón de calibrado). La determinación del peso molecular M_w se puede efectuar, a modo de ejemplo, por 50 cromatografía de permeación en gel o por métodos de luz dispersa (véase, por ejemplo, H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, vol. 10, páginas 1 y siguientes, J. Wiley, 1989).

Es preferente un copolímero constituido por 90 % en peso a 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y 0,5 % en peso a 10 % en peso de acrilato de metilo. Las temperaturas de reblandecimiento de Vicat VET (ISO 306-B50) se pueden situar en el intervalo de al menos 90, preferentemente de 95 a 112 °C.

Del mismo modo se pueden emplear mezclas (combinaciones) de materiales sintéticos termoplásticos, en especial de PMMA con otros materiales sintéticos compatibles con PMMA. Como materiales sintéticos compatibles con PMMA entran en consideración, a modo de ejemplo, materiales sintéticos ABS o materiales sintéticos SAN.

5 Las masas de moldeo de material sintético de PMMA se comercializan bajo la marca PLEXIGLAS® por Evonik Röhm GmbH.

La matriz de polimetacrilato contiene un agente de modificación de tenacidad al impacto, que puede ser, por ejemplo, un agente de modificación de tenacidad al impacto constituidos en dos o tres capas.

10 Los agentes de modificación de tenacidad al impacto para materiales sintéticos de polimetacrilato son bastante conocidos. Se describen producción y estructura de masas de moldeo de polimetacrilato modificadas a tenacidad al impacto, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028. Los procedimientos de producción preferentes para agentes de modificación de tenacidad al impacto son polimerización en perlas o polimerización en emulsión.

15 En el caso más sencillo se trata de partículas reticuladas obtenibles por medio de polimerización en perlas, con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 10 a 150 nm, preferentemente 20 a 100, en especial 30 a 90 nm. Estas están constituidas generalmente por al menos 40 % en peso, preferentemente 50 % en peso – 70 % en peso de metacrilato de metilo, 20 % en peso a 40 % en peso, preferentemente 25 % en peso a 35 % en peso de acrilato de butilo, así como 0,1 % en peso a 2 % en peso, preferentemente 0,5 a 1 % en peso de un monómero reticulante, por ejemplo un (met)acrilato polifuncional, como por ejemplo metacrilato de alilo, y en caso dado otros monómeros, como por ejemplo 0 % en peso a 10 % en peso, preferentemente 0,5 % en peso a 5 % en peso de metacrilatos de C₁-C₄-alquilo, como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferentemente acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables vinílicamente, como por ejemplo estireno.

20 Los agentes de modificación de tenacidad al impacto preferentes son partículas de polímero que pueden presentar una estructura núcleo-cubierta de dos o tres capas, y se obtienen mediante polimerización en emulsión (véase, por ejemplo, los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). No obstante, los tamaños de partícula apropiados de estos polímeros en emulsión se deben situar en el intervalo de 10 – 150, preferentemente 20 a 120 nm, de modo especialmente preferente 50 – 100 nm para los fines de la invención.

25 Una estructura de tres capas, o bien tres fases, con un núcleo y dos cubiertas puede ser la siguiente. Una cubierta interna (dura) puede estar constituida, por ejemplo, esencialmente por metacrilato de metilo, proporciones reducidas de comonómeros, como por ejemplo acrilato de etilo y una proporción de reticulante, por ejemplo metacrilato de alilo. La cubierta media (blanda) puede estar constituida, por ejemplo, por acrilato de butilo, y en caso dado estireno, mientras que la cubierta más externa (dura) corresponde casi siempre al polímero matriz en lo esencial, con lo cual se ocasiona la compatibilidad y la buena unión a la matriz. La proporción de acrilato de polibutilo en el agente de modificación de tenacidad al impacto es decisiva para la acción tenaz al impacto, y se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 % en peso a 40 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 25 % en peso a 35 % en peso.

En una alternativa preferente con una estructura de dos capas, las partículas de elastómero distribuidas en la matriz de poli(met)acrilato presentan un núcleo con una fase elastómera y una fase dura unida a las mismas.

40 Preferentemente, en especial para la producción de láminas, pero no de modo limitado a éstas, en principio se emplea un sistema conocido por el documento EP 0 528 196 A1, que es un polímero bifásico, modificado a tenacidad al impacto, constituido por:

- a1) 10 % en peso a 95 % en peso de una fase dura cohesiva con una temperatura de transición vítrea T_{mg} por encima de 70 °C, constituida por
 - a11) 80 % en peso a 100 % en peso (referido a a1) de metacrilato de metilo, y
 - a12) 0 % en peso a 20 % en peso de uno o varios monómeros adicionales con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, y
- a2) 90 % en peso a 5 % en peso de una fase tenaz distribuida en la fase dura, con una temperatura de transición vítrea T_{mg} por debajo de -10 °C, constituida por
 - a21) 50 % en peso a 99,5 % en peso de un acrilato de C₁-C₁₀-alquilo (referido a a2)
 - a22) 0,5 % en peso a 5 % en peso de un monómero reticulante con dos o más restos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, y
 - a23) en caso dado otros monómeros con insaturación etilénica polimerizables a través de radicales,

estando enlazado covalentemente al menos 15 % en peso de la fase dura a1) con la fase tenaz a2).

El agente de modificación de tenacidad al impacto bifásico se puede describir mediante una polimerización en emulsión en agua de dos etapas, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 38 42 796. En la primera etapa se genera la fase tenaz a2), que está constituida por acrilatos de alquilo inferiores al menos en 50, preferentemente en más de 80 % en peso, de lo que resulta una temperatura de transición vítrea T_{mg} de esta fase por debajo de -10°C . Como monómeros reticulantes a22) se emplean ésteres (met)acrílicos de dioles, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o dimetacrilato de 1,4-butanodiol, compuestos aromáticos con dos grupos vinilo o alilo, como por ejemplo divinilbenceno, u otros reticulantes con dos restos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, como por ejemplo metacrilato de alilo como reticulantes de injerto. Como reticulantes con tres o más grupos insaturados, polimerizables a través de radicales, como grupos alilo o grupos (met)acrilo, cítense a modo de ejemplo cianurato de trialilo, triacrilato y trimetacrilato de trimetilopropano, así como tetraacrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol. Se indican otros ejemplos a tal efecto en el documento US 4,513,118.

Los monómeros con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, citados en a23), pueden ser, a modo de ejemplo, ácido acrílico, o bien metacrílico, así como sus ésteres de alquilo con 1 – 20 átomos de carbono, en tanto no se hayan citado aún, pudiendo ser el resto alquilo lineal, ramificado o cíclico. Por lo demás, a23) puede comprender otros comonómeros alifáticos polimerizables a través de radicales, que son copolimerizables con los acrilatos de alquilo a21). No obstante, quedan excluidas tales proporciones mencionables de comonómeros aromáticos, como estireno, alfa-metilestireno o viniltolueno, ya que – sobre todo en el caso de exposición a la intemperie – éstas conducen a propiedades no deseadas de la masa de moldeo A.

En la generación de la fase tenaz en la primera etapa, el ajuste del tamaño de partícula y su heterogeneidad se consideran exactamente. En este caso, el tamaño de partícula de la fase tenaz depende esencialmente de la concentración de emulsionante. El tamaño de partícula se puede controlar mediante el empleo de un látex de germinación. Se obtienen partículas con un tamaño de partícula (media ponderal) por debajo de 130 nm, preferentemente por debajo de 70 nm, y con una heterogeneidad U_{80} de tamaños de partícula por debajo de 0,5 (U_{80} se determina a partir de una consideración integral de la distribución de tamaños de partícula, que se calcula por ultracentrifuga. Se considera: $U_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$, siendo r_{10} , r_{50} , r_{90} = radio de partícula medio integral para el que se considera que 10,50,90 % de los radios de partícula se sitúan por debajo de 90,50,10 % de los radios de partícula se sitúan por encima de este valor), preferentemente por debajo de 0,2, se obtienen con concentraciones de emulsionante de 0,15 a 1,0 % en peso, referido a la fase acuosa. Esto se considera sobre todo para emulsionantes aniónicos, como por ejemplo las parafinas alcoxiladas y sulfatadas especialmente preferentes. Como iniciadores de polimerización se emplean, por ejemplo, 0,01 % en peso a 0,5 % en peso de peroxodisulfato alcalino o amónico, referido a la fase acuosa, y la polimerización se desencadena a temperaturas de 20 a 100°C . Preferentemente se emplean sistemas redox, a modo de ejemplo una combinación de 0,01 % en peso a 0,05 % en peso de hidroperóxido orgánico y 0,05 % en peso a 0,15 % en peso de hidroximetilsulfonato sódico, a temperaturas de 20 a 80°C .

La fase dura a1) unida covalentemente a la fase tenaz a2) al menos en 15 % en peso presenta una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C y puede estar constituida exclusivamente por metacrilato de metilo. Como comonómeros a12), en la fase dura pueden estar contenidos hasta 20 % en peso de uno o varios monómeros adicionales con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales, empleándose (met)acrilatos de alquilo, preferentemente acrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en cantidades tales que no se sobrepase la temperatura de transición vítrea citada anteriormente.

La polimerización de la fase dura a1) transcurre en una segunda etapa igualmente en emulsión bajo empleo de los agentes auxiliares habituales, como se aplican, a modo de ejemplo, también para la polimerización de la fase tenaz a2).

En una forma de realización preferente, la fase dura contiene filtros UV de bajo peso molecular y/o incorporados por polimerización en cantidades de 0,1 % en peso a 10 % en peso, preferentemente 0,5 % en peso – 5 % en peso, referido a A como integrante de los componentes comonoméricos a12), en la fase dura. A modo de ejemplo de los filtros UV polimerizables, como se describen, entre otros, en el documento US 4 576 870, cítense 2-(2'-hidroxifenil)-5-metacrilamidobenzotriazol o 2-hidroxi-4-metacriloxibenzofenona. Los filtros UV de bajo peso molecular pueden ser, a modo de ejemplo, derivados de 2-hidroxibenzofenona o de 2-hidroxifenilbenzotriazol, o salicilato de fenilo. Los filtros UV de bajo peso molecular presentan en general un peso molecular de menos de 2×10^3 (g/mol). Son especialmente preferentes filtros UV con baja volatilidad a la temperatura de elaboración y miscibilidad homogénea con la fase dura a1) del polímero A.

Según la invención, las preparaciones de colorantes se pueden emplear para el teñido de los materiales sintéticos termoplásticos citados anteriormente. No obstante, también se pueden emplear mezclas (combinaciones) de materiales sintéticos termoplásticos, en especial de PMMA con otros materiales sintéticos compatibles con PMMA. Como materiales sintéticos compatibles con PMMA entran en consideración, a modo de ejemplo, materiales sintéticos ABS o materiales sintéticos SAN.

Las masas de moldeo de material sintético de PMMA se comercializan bajo la marca PLEXIGLAS® de Evonik Röhm GmbH.

5 Además, según la invención se pueden teñir preferentemente policarbonatos. Los policarbonatos son conocidos en el mundo técnico. Los policarbonatos se pueden considerar formalmente poliésteres de ácido carbónico y dihidroxi-compuestos alifáticos o aromáticos. Éstos son fácilmente accesibles mediante reacción de diglicoles o bisfenoles con fosgeno, o bien dicarbonatos, mediante reacciones de policondensación, o bien transesterificación.

10 En este caso son preferentes policarbonatos que se derivan de bisfenoles. A estos bisfenoles pertenecen en especial 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (Bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano (bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilendifenol (bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano (tetrabromobisfenol A) y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano (tetrametilbisfenol A).

Tales policarbonatos aromáticos se producen habitualmente mediante policondensación interfacial o transesterificación, describiéndose detalles en Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718.

15 En la policondensación interfacial, los bisfenoles se emulsionan como disolución acuosa alcalina en disolventes inerte orgánicos, como por ejemplo cloruro de metileno, clorobenceno o tetrahidrofurano, y se hacen reaccionar con fosgeno en una reacción de una etapa. Como catalizadores se emplean aminas, en el caso de bisfenoles con impedimento estérico también catalizadores de transferencia de fases. Los polímeros resultantes son solubles en los disolventes orgánicos empleados.

20 Las propiedades de los polímeros pueden variar ampliamente a través de la selección de bisfenoles. En el caso de empleo simultáneo de diferentes bisfenoles, también se pueden estructurar polímeros en bloques en policondensaciones de varias etapas.

Métodos de medición

Determinación de TGA de aditivos dispersantes anhidros

25 La investigación isotérmica termogravimétrica se efectúa por medio de una termobalanza Auto TGA 2950 V 5.4A de la firma TA Instruments con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C, y subsiguiente análisis isotérmico de 60 min a 260°C. Las muestras no se acondicionan antes de la medición pero se secan de la siguiente manera: los aditivos dispersantes basados en agua se secan hasta constancia de masa en un horno secador, antes de efectuar una medición mediante TGA.

30 En el caso de polímeros en perlas como agente auxiliar dispersante, la TGA se lleva a cabo en polímero en perlas sólido. Es decir, en el caso de disolución acuosa alcalina de polímero en perlas se analiza el polímero en perlas sólido empleado para la producción de esta disolución.

Determinación del valor de amarilleo y de la transmisión

Mediante moldeo por inyección se produjeron cuerpos de ensayo con las dimensiones 60 mm x 45 mm x 3 mm, en los que se determinó la transmisión (T) según la norma DIN 5036 y el valor de amarilleo (G) según la norma DIN 6167 con un aparato de medición Lambda 19 de la firma Perkin Elmer.

35 A partir de las respectivas masas de moldeo teñidas se produjeron cuerpos de ensayo, o bien se realizaron investigaciones en el granulado. Los cuerpos de ensayo se moldearon por inyección en un Arburg 221, o bien en un Battenfeld CD.

Determinación del módulo de tracción

Se determinó el módulo E según la norma ISO 527.

40 Determinación de la temperatura de reblandecimiento de Vicat:

La determinación de la temperatura de reblandecimiento de Vicat VET se efectuó según la norma ISO 306-B50.

Determinación del índice de fusión MVR:

La determinación del índice de fusión MVR se efectuó según la norma ISO 1133, 230°C/3,8 kg.

Investigación de la exposición a la intemperie mediante Xenotest:

El comportamiento en la exposición a la intemperie se valoró por medio de modificaciones del valor de amarilleo y de la transmisión, así como valoración visual después de Xenotest de 1500 h, o bien 7500 h. La denominación del aparato es Xenotest 1200 (45 W/m²).

5 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación más detallada y para la mejor comprensión de la presente invención, pero no limitan ésta de ningún modo.

Ejemplos

10 En los siguientes ejemplos se emplean los aditivos dispersantes A) Tego® Dispers 755W y B) copolímero en perlas de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo y en el Ejemplo comparativo EFKA 4550. En estado desecado, los aditivos dispersantes presentan las siguientes pérdidas de masa en el análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C:

Ejemplo A:	Tego® Dispers 755W = 1,3 % en peso
Ejemplo B:	Copolímeros de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo = 2,9 % en peso
Ejemplo comparativo V:	EFKA 4550 = 25,5 % en peso.

I) Producción de copolímero del Ejemplo B:

En una caldera de polimerización con circulación de agua caliente, mecanismo de agitación e introducción de nitrógeno se dispone una fase de agua constituida por:

• 750 kg	de agua VE
• 13,5 kg	de Mowiol al 10 % en agua VE
• 225 g	de 2-mercaptoetanol que se diluye con 500 g de agua VE
• 112 g	de Trilon A (disolución al 40 % en peso de nitrilotriacetato trisódico en agua, firma BASF), que se diluye aún adicionalmente con 500 g de agua
• 3890 g	de peróxido de dibenceno, al 75 % en peso en agua, que se suspende en 25 kg de agua VE.

15

En esta depósito se bombea una mezcla de monómeros constituida por

• 169 kg	de ácido metacrílico
• 56,25 kg	de metacrilato de 2-etilhexilo.

20

A continuación se añaden 100 kg de agua VE. La temperatura teórica de la calefacción del circuito de agua caliente se ajusta a 80°C. Una vez concluida la reacción se mantiene la carga 1 hora más a 80°C, después se enfría a 35°C, se diluye con 450 kg de agua VE, y a continuación se tamiza a través de un tamiz vibratorio (90 µm).

Se mezclan 250 kg de producto obtenido en una caldera de polimerización con circuito de agua caliente y mecanismo agitador, y se calienta a 60°C con 1500 kg de agua VE. En el intervalo de 60 min se añade a este depósito una mezcla de

• 1100 kg	de agua VE
• 75 kg	de hidróxido sódico al 50 %

25

y a continuación 100 kg de agua VE. A continuación se agita la carga 4 horas a 60°C, después se enfría a 30°C, y se ajusta el valor de pH a 11,5 hasta 12,5 con hidróxido sódico al 50 %. El contenido anhidro del aditivo dispersante obtenido de este modo se sitúa en 3,5 a 4 % en peso.

30

Para analizar los efectos de los aditivos dispersantes sobre el valor de amarilleo de una mezcla polimérica, a continuación se producen masas de moldeo de material sintético termoplásticas no teñidas, y se someten éstas a un control de estabilidad térmica.

II) Control de estabilidad térmica de los aditivos dispersantes

Se valoró y demostró la mejor estabilidad térmica de los aditivos dispersantes A) Tego® Dispers 755W y B) aditivo dispersante de polímero en perlas, en comparación con EFKA 4550, por medio del valor de amarilleo tras diferente carga térmica, cizallamiento y duración de la carga térmica. En este caso se compararon dos procedimientos de carga térmica:

Procedimiento I: composición, carga térmica moldeo por inyección T = 290°C

Procedimiento II: carga térmica mediante amasado en Brabender a T = 260°C bajo variación de la duración del tratamiento térmico y la concentración de aditivo dispersante.

II.1) Procedimiento I: composición, carga térmica moldeo por inyección T = 290°C

Los aditivos dispersantes individuales Tego® Dispers 755W (Ejemplos A1 y A2 según la invención) y EFKA 4550 (como Ejemplo comparativo V2) se compusieron en ambas concentraciones 0,01 % en peso y 0,1 % en peso, referidas respectivamente a granulado de PLEXIGLAS® 8N, o bien en el caso del aditivo dispersante de polímero en perlas (disolución acuosa, aproximadamente al 4 % en peso, Ejemplos B1 y B2 según la invención), 0,25 y 1,5 % en peso, a 240°C, y a continuación se moldeó por inyección el compuesto/granulado a 290°C. A partir de las piezas moldeadas por inyección se produjeron plaquetas de extrusión de grosor 3 mm a 210°C. Como comparación se elaboró paralelamente granulado de PLEXIGLAS® 8N sin aditivo dispersante y se sometió a carga térmica (Ejemplo comparativo V1). Las placas de extrusión producidas a continuación se valoraron visualmente tras decoloración, formación de depósito y granos, y se midió el valor de amarilleo. Como material de referencia respecto al valor de amarilleo, color y formación de granos sirve PLEXIGLAS 8N.

Tabla 1: controles de estabilidad térmica en aditivos dispersantes en masa de moldeo de Plexiglas 8N sin colorante

Ejemplo	Aditivo dispersante	Contenido [%]	Valoración visual de la placa de extrusión	Valor de amarilleo
A1	Tego® Dispers 755W	0,01	Clara, sin decoloración, exenta de granos	0,6
A2	Tego® Dispers 755W	0,1	Clara, sin decoloración, exenta de granos	0,9
B1	Ad. Dispersante polímero en perlas	0,25	Ligeramente turbia, sin decoloración, exenta de granos	0,5
B2	Ad. Dispersante polímero en perlas	1,5	Ligeramente turbia, sin decoloración, exenta de granos	0,4
V1	-	-	Clara	0,6
V2	EFKA 4550	0,1	Decoloración	4,1

En una comparación de los valores de amarilleo determinados del Ejemplo comparativo V1 como comparación con el ensayo en blanco con los Ejemplos A2, B2 y el Ejemplo comparativo V2 se evidencia que en el Ejemplo comparativo V2 se presenta el máximo aumento del valor de amarilleo: +3,5, referido al valor en el ensayo en blanco de V1 = 0,6.

II.2) Procedimiento II: carga térmica mediante amasado en Brabender T = 260°C bajo variación de la duración de la carga térmica

Para simular la carga térmica bajo cizallamiento se realizaron ensayos de amasado en Brabender con inundación de argón a 260°C. En el caso de la amasadora de Brabender se trata de una amasadora de medición Rheodrive 5000 de la firma HAAKE con una pieza de amasado Rheomix 600.

Se dispuso la masa de moldeo básica PLEXIGLAS® 8N (50 g) y se añadió con dosificación la correspondiente cantidad de aditivo dispersante indicada en la Tabla 2 a la fusión caliente (0,019 % en peso, o bien 0,19 % en peso). Además de un tiempo de amasado de 10 min se amasó también 30 min para variar la duración de la carga térmica. Se determinó la transmisión y el valor de amarilleo en placas de extrusión (temperatura en la producción de las placas de extrusión 210°C).

Tabla 2: resumen de ensayos de amasado en Brabender a T = 260°C, tiempo de amasado 10 min

	Ejemplo A3	Ejemplo A4	Ejemplo B3	Ejemplo B4	Ejemplo comparativo V3	Ejemplo comparativo V4	Ejemplo comparativo V5
	Tego® Dispers 755W	Tego® Dispers 755W	Ad. disp. polimero en perlas	Ad. disp. polimero en perlas	EFKA 4550	EFKA 4550	Agua
	0,019 % en peso	0,19 % en peso	0,019 % en peso	0,19 % en peso	0,019 % en peso	0,19 % en peso	0,019 % en peso
Valoración visual	Transparente	Transparente	Transparente	Ligeramente amarillento	Ligeramente amarillento	Amarillo	Transparente
T [%]	90,6	90,8	91,2	88,2	87,2	82,5	91,2
Valor de amarilleo	1,66	2,45	1,27	2,51	6,7	22,4	1,16

ES 2 742 290 T3

El valor de amarilleo de la plaqueta de extrusión (FPP) del Ejemplo A3 es insignificamente más elevado que el valor de amarilleo de PFF de V5 (ensayo comparativo solo bajo adición de la cantidad correspondiente de agua, valor de amarilleo 1,16): aumento +0,5.

- 5 El valor de amarilleo de FPP del Ejemplo B3 asciende únicamente a 1,27 tras un tiempo de carga de 10 min a 260°C. Como comparación se analizó el EFKA 4550: en este caso, el valor de amarilleo asciende a 6,7 (V3) y la transmisión asciende únicamente a 87,2 %. Si se consideran cantidades de empleo mayores de aditivo dispersante se evidencia especialmente la influencia de la termoinestabilidad del aditivo dispersante EFKA 4550: de este modo, el FPP del Ejemplo comparativo V4 alcanza un valor de amarilleo de 22,4. Los valores de amarilleo de los FPP de los Ejemplos A4 y B4 en comparación son solo 2,45, o bien 2,51.

Tabla 3: resumen de ensayos de amasado en Brabender a T = 260°C, tiempo de amasado 30 min

	Ejemplo A5	Ejemplo A6	Ejemplo B5	Ejemplo B6	Ejemplo comparativo V6	Ejemplo comparativo V7
	Tego® Dispers 755W 0,019 % en peso	Tego® Dispers 755W 0,19 % en peso	Ad. disp. polimero en perlas 0,019 % en peso	Ad. disp. polimero en perlas 0,19 % en peso	EFKA 4550 0,019 % en peso	EFKA 4550 0,19 % en peso
Valoración visual	Transparente	Transparente	Transparente	Ligeramente amarillento	Ligeramente amarillento	Amarillo
T [%]	87,3	88,1	89,0	88,4	87,3	72,3
Valor de amarilleo	5,5	7,1	4,4	5,2	8,7	42,8

Si la duración del tratamiento térmico se aumenta de 10 min a 30 min, ahora solo aumentan igualmente los valores de amarilleo de los Ejemplos A5 y B5 (5,5, o bien 4,4). A la concentración décupla se obtienen solo valores de amarilleo de 7,1 (Ejemplo A6) y 5,2 (Ejemplo B6). Comparativamente aumenta de manera mucho más intensa el valor de amarilleo del Ejemplo comparativo V7 (42,8).

5 III) Ensayo de elaborabilidad de las preparaciones de colorante (respecto a formación de depósito)

III.1) Producción de pintura líquida:

10 Se pesan el respectivo agente dispersante (20 partes en peso), el agua VE (40 partes en peso), y ambos aditivos (Byk 024, 0,6 partes en peso y Ebotec MT15, 0,07 partes en peso) en una botella de vidrio (125 ml). Con ayuda de un Dissolvers (Dispermat) se introduce con agitación en porciones el colorante orgánico soluble (colorante 1 : colorante 2 = 3,8 : 1) en el líquido a 500-1000 rpm (aproximadamente 20 min). Después del proceso de agitación se carga la botella de vidrio con 60 g de bolas de arcilla respectivamente, se cierra a prueba de derrame y se dispersa aproximadamente 20 h en el banco de rodadura. Para valorar la calidad de la dispersión, a continuación se valoró el tamaño de partícula con un grindómetro.

Tabla 4: resumen de pinturas líquidas producidas

	Ejemplo C1	Ejemplo C2	Ejemplo comparativo V8
Tego® Dispers 755W	20	-	-
Ad. disp. polímero en perlas	-	20	-
EFKA 4550	-	-	20
Agua VE	40	40	40
Colorante 1	31,3	31,3	31,3
Colorante 2	8,1	8,1	8,1
Ebotec MT15	0,07	0,07	0,07
Byk 024	0,6	0,6	0,6
Grindómetro	5-50	5-50	5-50

15 III.2) Teñido

20 A partir de granulado de material sintético y preparación de colorante se produjo una mezcla en el mezclador vibratorio, que se introdujo con dosificación en la zona de entrada de una extrusora monohusillo por medio de un embudo. Las zonas de desgasificación estaban conectadas a una bomba de vacío. A la extrusora se postconectó un granulador.

Respectivamente se aplicó en tambor 0,057 % en peso de las pinturas líquidas C1, C2 y V8 sobre la masa de moldeo granulado de Plexiglas 8N. La mezcla se compuso dos veces a 240°C en una extrusora de doble husillo y se analizó respecto a la elaborabilidad mediante moldeo por inyección (100 piezas en cilindro cerrado):

Tabla 5: elaborabilidad de pinturas líquidas

	Distribuidor	Elaborabilidad	Temperatura de Vicat
Ejemplo C1	Tego® Dispers 755W	Sin formación de depósito, sin vetas	107,9°C
Ejemplo C2	Aditivo dispersante polímero en perlas	Sin formación de depósito, sin vetas	109,9°C
Ejemplo comparativo V8	EFKA 4550	Sin formación de depósito, sin vetas	109,15°C

25 Los resultados muestran que en el moldeo por inyección de la masa de moldeo de material sintético termoplástica teñida con la preparación de colorante según la invención no se forman depósitos en los moldes de moldeo por inyección. En comparación con la masa de moldeo de PLEXIGLAS® 8N no teñida, tras adición de los respectivos

aditivos dispersantes, la temperatura de reblandecimiento de Vicat aumentó de 106°C a 109,15°C, o bien 109,9°C, o bien 107,9°C (véase la Tabla 5).

IV) Teñido con preparaciones de colorante que comprenden aglutinantes orgánicos (como Ejemplo comparativo V9)

5 Para un teñido con aglutinante orgánico (éster de ácido graso) como granulado de material sintético y preparación de colorante, en el mezclador vibratorio se produjo una mezcla que se introdujo con dosificación en la zona de entrada de una extrusora monohusillo por medio de un embudo. Las zonas de desgasificación estaban conectadas a una bomba de vacío. Tras la extrusora estaba conectado un granulador. A partir del granulado obtenido de este modo se moldeó por inyección un cuerpo de ensayo para la determinación de la temperatura de reblandecimiento de Vicat en un segundo paso de elaboración.

10 Composición:

- colorante:

- 0,06 % en peso de Thermoplastrot® 454
- 0,016 % en peso de Macrolaxgelb® G

15

- 0,3 % en peso de ácido octadecenoico, presente en aproximadamente 70 % en moles como mono- y diéster de oligoetilenglicol, el 30 % restante esterificado con azúcares/alcoholes sacáricos
- 99,62 % en peso de masa de moldeo de PLEXIGLAS® 8N

Moldeo por inyección en un Battenfeld BA 350CD:

Tiempo de inyección: 1,76 sec

Tra. de masa: 250 °C

20 Tra. de cilindro: 250 a 230°C

Tra de herramienta: 68 °C

Cambio de inyección a presión posterior a 560 bar de presión interna de molde

Tiempo de ciclo total: 50 sec

Moldeo por inyección con cilindro de desgasificación abierto

25 Después de 30 inyecciones fuerte formación de depósito y depósito de pintura rojo

Temperatura de reblandecimiento de Vicat: 106°C

Como comparación:

Temperatura de reblandecimiento de Vicat de la masa de moldeo de PLEXIGLAS® 8N con 0,06 % en peso de Thermoplastrot® 454 y 0,016 % en peso de Macrolaxgelb® G sin ácido graso C18: 107°C

30 V) Comparación de las propiedades de los productos elaborados a través de proceso de teñido continuo

Los teñidos basados en el aditivo dispersante EFKA 4550 se mostraron frecuentemente demasiado amarillos respecto a lugar de color, es decir, el lugar de color se situaba claramente por encima de la elipse, que se puede mantener por lo demás bajo utilización de la proporción de colorante que se emplea para la composición estándar.

35 La ventaja a este respecto del empleo del aditivo dispersante A) Tego® Dispers 755 W se demuestra mediante el siguiente ensayo análogo al Ejemplo 1 a partir del texto de la solicitud del documento DE102009045122.6. Se trabajó en una instalación según la Figura 1, así como la descripción del documento DE102009045122.6. Como válvula de inyección se empleó una válvula de inyección por fuelle tipo 230 DN2, PN de la firma Phönix. La presión dentro de la extrusora en el punto de alimentación correspondía aproximadamente a la presión atmosférica, ascendiendo la temperatura aproximadamente a 260°C. En el punto de introducción se hicieron pasar 750 kg por hora de masa de moldeo. Como pinturas líquidas que contenían agua se emplearon las siguientes composiciones:

40

Tabla 6: composiciones de las pinturas líquidas de los ensayos operacionales, presentando D1 un contenido en colorante de 20 % en peso, D2 un contenido en colorante de 33 % en peso y V10 un contenido en colorante de 40 % en peso.

Pintura líquida	Ejemplo D1 [% en peso]	Ejemplo D2 [% en peso]	Ejemplo comparativo V10 [% en peso]
Aditivo dispersante Tego® Dispers 755W	20	30	-
Aditivo dispersante EFKA 4550	-	-	20
Agua VE	59,33	36,33	39,33
Thermoplastrot 454	15,87	24,41	31,74
Macrolexgelb G	4,13	8,59	8,26
Byk 024 (antiespumante)	0,6	0,6	0,6
Ebotec MT 15 (antibactericida)	0,07	0,07	0,07

- 5 El control de la alimentación de la cantidad de pintura líquida D1, o bien D2, y V10, necesaria en cada caso, para la producción de la masa de moldeo teñida deseada se efectuó con la disposición representada en la Figura 1 del documento DE102009045122.6.

La masa de moldeo teñida mostraba una excelente distribución de color, que permanecía dentro de especificaciones de color muy ajustadas.

- 10 Para la descripción de la pintura se empleó el sistema de valencia normalizado (DIN 5033, parte 3) con coordenadas x, y, y transmisión lumínica, efectuándose la determinación de estos valores según la norma DIN 5033, parte 4 y 7.

Especificaciones habituales de la masa de moldeo teñida prevén una coordenada X en el intervalo de 0,6495 a 0,6565, una coordenada Y en el intervalo de 0,3335 a 0,3360, y una transmisión en el intervalo de 30,8 a 32,8 %. Durante el tiempo de ensayo total de aproximadamente 3 h se tomaron respectivamente tres muestras de los ensayos operacionales con D1 y D2 a intervalos de tiempo constantes. En el ensayo operacional con V10 se tomaron 5 muestras en el intervalo de 3 h de tiempo de ensayo.

- 15

Tabla 7: resumen de resultados de los ensayos operacionales respecto a coordenadas X e Y, o bien transmisión en comparación con especificación de producto habitual de estos valores

	D1	D2	V10
Valor máximo de coordenada X	ca. 0,6555	ca. 0,6530	0,6612
Valor mínimo de coordenada X	ca. 0,654	ca. 0,6505	0,6553
Valor máximo de coordenada Y	ca. 0,3353	ca. 0,336	0,3361
Valor mínimo de coordenada Y	ca. 0,3346	ca. 0,3358	0,3333
Valor máximo de transmisión [%]	32,4	32,5	31,7
Valor mínimo de transmisión [%]	31,9	32,2	30,5

- 20 Mientras que mediante empleo de V10 se alcanzaron valores fuera del intervalo de especificación del producto, los valores bajo empleo de D1, o bien D2, se sitúan dentro del intervalo de especificación del producto.

VI) Exposición a la intemperie en masa de moldeo

VI.1) Masa de moldeo no teñida que contenía el aditivo dispersante Tego® Dispers 755W para el ensayo de aditivo dispersante puro

- 25 Ventajosamente, la adición del aditivo dispersante Tego® Dispers 755W no influye negativamente sobre el comportamiento en la exposición a la intemperie. Después de Xenotest de 5000h y 7500h (grosor de muestra 3 mm, tipo de luz D65/10°) se comparó Plexiglas 8N que contenía 0,1 % en peso de Tego® Dispers 755W con Plexiglas 8N

transparente respecto a la modificación de la transmisión y del valor de amarilleo. Además, las muestras se valoraron visualmente. La cantidad de Tego-Dispers empleada aumenta claramente en comparación con las composiciones de pintura líquida habituales por lo demás, para poder identificar la posible influencia del aditivo dispersante sobre el comportamiento en la exposición a la intemperie.

5 Tabla 8: resultados de Xenotest después de 5000 h de exposición a la intemperie Xenotest

Muestra	Δ transmisión	Δ valor de amarilleo	Valoración visual
Plexiglas 8N	-0,63	+0,47 (de 0,35 a 0,82)	Ligeramente oscurecido, ligero amarilleo
Plexiglas 8N + 0,1 % en peso de Tego® Dispers 755W	-0,26	+0,36 (de 0,56 a 0,92)	Ligeramente oscurecido, ligero amarilleo

Tabla 9: resultados de Xenotest después de 7500 h de exposición a la intemperie Xenotest

Muestra	Δ transmisión (Xenotest de 7500 h)	Δ valor de amarilleo (Xenotest de 7500 h)	Valoración visual (Xenotest de 7500h)
Plexiglas 8N	-0,62	+0,57 (0,35 - 0,92)	Ligeramente oscurecido, ligero amarilleo
Plexiglas 8N + 0,1 % en peso de Dispers 755 W	-0,39	+0,38 (0,56 - 0,94)	Ligeramente oscurecido, ligero amarilleo

10 El Plexiglas 8N dotado de aditivo dispersante mostraba una modificación de valor de amarilleo y transmisión comparable con Plexiglas 8N después de 7500 h.

VI.2) Exposición a la intemperie en masa de moldeo teñida de rojo que contiene colorante y el aditivo dispersante Tego® Dispers 755 W para el ensayo de la combinación de colorante y aglutinante

15 Los cuerpos de ensayo producidos a partir de material del ensayo con D1 (Plexiglas 8N rojo) mostraban un comportamiento de exposición a la intemperie comparable respecto a un producto estándar teñido correspondientemente, producido mediante adición de mezcla básica (Plexiglas 8N rojo):

Tabla 10: resultados de Xenotest después de exposición a la intemperie Xenotest de 1500 h en Plexiglas teñido (Plexiglas 8N rojo)

Muestra	Δ transmisión (Xenotest de 1500 h)	Δx (Xenotest de 1500 h)	Δy (Xenotest 1500 h)	Valoración visual (Xenotest de 1500 h)
Plexiglas 8N rojo estándar	0,45	-0,0024	0,0009	Oscurecido apenas perceptiblemente
Plexiglas 8N rojo D1	0,35	-0,0019	0,0005	Oscurecido apenas perceptiblemente

VI.2.1) Elaborabilidad:

20 Plexiglas 8N rojo (material de D1) no muestra formación de depósito ni otras anomalías tampoco tras 100 inyecciones a partir de una máquina de moldeo por inyección tipo Arburg 221 con cilindro cerrado.

VI.2.2) Resultados de los ensayos mecánicos

En los respectivos cuerpos de ensayo se determinaron temperatura de reblandecimiento de Vicat, el índice de fusión MVR, así como el módulo E en el ensayo de tracción.

25 Tabla 11: propiedades mecánicas

ES 2 742 290 T3

Característica	Plexiglas 8N rojo estándar	Plexiglas 8N rojo de D1	Plexiglas 8N rojo de D2	Unidad
Vicat Ökovicat, B50	108,6	107,9	107,1	°C
MVR 230°C, 3,8 kg	2,9	3,1	3,2	cm ³ /10 min
Módulo E 1 mm/min, ISO 527	3500	3500	3500	MPa

Por medio de los valores mecánicos de las masas de moldeo teñidas de rojo es evidente que las propiedades de producto de un material estándar producido con mezcla básica no se diferencian de las propiedades de producto de un material teñido con pintura líquida basada en Tego® 755W.

- 5 VII) Demostración de la estabilización de una preparación de colorante por medio de un espesante empleado según la invención

En este ejemplo se emplea la aptitud fundamental de la adición de un espesante empleado según la invención para la estabilización de preparaciones de colorante. Como espesante se empleó Rohagit S mV, o bien S hV. De Rohagit S mV se preparó una disolución aproximadamente al 10 % en peso como disolución madre, y de Rohagit S hV se preparó una disolución aproximadamente al 5 % en peso como disolución madre.

10

La viscosidad de la preparación de colorante espesada se valoró mediante observación visual respecto al comportamiento de sedimentación después de 24 h en comparación con la respectiva preparación de colorante sin espesante. A tal efecto se produjo a pequeña escala, respecto al/a los colorante/s, una preparación de colorante al 5 % en peso de la siguiente manera:

- 15 Tabla 12: composiciones de las pinturas líquidas FF1 y FF2 para los ensayos de sedimentación, presentando FF1 y FF2 respectivamente un contenido en colorante de 5 % en peso.

Pintura líquida	FF1	FF2
Aditivo dispersante	2,5 % en peso	2,5 % en peso
Agua VE	91,8 % en peso	91,8 % en peso
Thermoplastrot 454	3,96 % en peso	-
Macrolexgelb G	1,04 % en peso	5,0 % en peso
Byk 024 (antiespumante)	0,6 % en peso	0,6 % en peso
Ebotec MT 15 (antibactericida)	0,07 % en peso	0,07 % en peso

En primer lugar se dispersó previamente esta dispersión por medio de Dispamat, para desmenuzar aglomerados. Después se dividió la dispersión amarilla FF 2). Una parte de la dispersión se cargó inalterada en una probeta de 50 ml, a las cuatro partes restantes se añadieron respectivamente 2,5 % en volumen, o bien 5 % en volumen de disoluciones madre de Rohagit S mV y Rohagit S hV, las dispersiones se agitaron y se cargaron entonces en probetas de 50 ml respectivamente.

20

En las Tablas 13 y 14 se encuentran resúmenes de dispersiones y resultados de la valoración del comportamiento de sedimentación para FF 1 y FF2

- 25 Tabla 13:

Denominación de muestra	Muestra obtenida mediante ensayo en blanco FF1	E1	F1	G1	H1
Disolución madre de Rohagit S mV al 10 % en peso	-	2,5	-	2,5	-
Disolución madre de Rohagit S hV al 5 % en peso	-	-	5	-	5
Valoración del comportamiento de sedimentación después de 24 h	Sedimentación de colorante	Sin sed.	Sin sed.	Sin sed.	Sin sed.

Tabla 14:

Denominación de muestra	Muestra obtenida mediante ensayo en blanco FF1	E2	F2	G2	H2
Disolución madre de Rohagit S mV al 10 % en peso	-	2,5	-	2,5	-
Disolución madre de Rohagit S hV al 5 % en peso	-	-	5	-	5
Valoración del comportamiento de sedimentación después de 24 h	Sedimentación de colorante	Sin sed.	Sin sed.	Sin sed.	Sin sed.

De los resultados se desprende claramente que la adición de un agente espesante empleado según la invención a las preparaciones de colorante contrarresta una sedimentación de colorantes.

- 5 El polímero empleado para el espesamiento permanece en la masa de moldeo tras el teñido de una masa de moldeo, y no influye negativamente sobre sus propiedades. Esto se verificó por medio de la determinación de la termoestabilidad y los resultados de exposición a la intemperie de masas de moldeo que contenían Rohagit S.

10 La termoestabilidad del espesante Rohagit S hv se verificó a tal efecto mediante una mezcla de masa de moldeo de Plexiglas® 8N con 0,01% Rohagit S hv mediante un control de termoestabilidad a 290°C. Se compuso respectivamente 0,01 % de espesante y a continuación se moldeó por inyección el compuesto/granulado a 290°C. A partir de las piezas moldeadas por inyección se produjeron plaquetas de extrusión de grosor 3 mm a 210°C. El valor de amarilleo de la masa de moldeo que contenía el espesante ascendía a 0,7.

15 La termoestabilidad del espesante Rohagit S mv se verificó igualmente mediante una mezcla de masa de moldeo de Plexiglas® 8N con 0,01% Rohagit S mv en un ensayo de estabilidad térmica a 290°C. El valor de amarilleo de la masa de moldeo que contenía el espesante ascendía a 0,8.

El Xenotest en una masa de moldeo de Plexiglas® 8N teñida de rojo, que contenía un copolímero de ácido metacrílico correspondiente a Rohagit S, no condujo a una formación de grietas después de 10000 h (grosor de muestra 3 mm, tipo de luz A/2°), igual que en el material comparativo masa de moldeo de Plexiglas® 8N sin polímero espesante.

20

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de una preparación de colorante acuosa para el teñido de masas de moldeo de material sintético termoplásticas, conteniendo la preparación de colorante acuosa

5 a) 1 % en peso a 49 % en peso de aditivo dispersante con una pérdida de masa de aditivo dispersante puro en forma desecada como máximo de 15 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, y en especial preferentemente 1 a 4 % en peso, en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C,

b) 0,5 % en peso a 50 % en peso de un colorante orgánico líquido, y

c) 0 % en peso a 50 % en peso de agentes auxiliares, y

10 d) 0 % en peso a 98,5 % en peso de agua, preferentemente agua VE,

complementándose las partes en peso de componentes a) a d) para dar 100 % en peso, y empleándose como aditivo dispersante

- un copolímero de peso molecular elevado, que comprende al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas; o
- 15 • un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo; o
- copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno,

20 siendo el colorante orgánico soluble una antrapirimidina, quinoftalona, perinona o un colorante monoazoico, y efectuándose la determinación de la pérdida de masa del aditivo dispersante puro en forma desecada por medio de una termobalanza con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C y a continuación el análisis isotérmico de 60 min a 260°C, no acondicionándose el aditivo dispersante antes de la medida, sino secándose en un horno desecante hasta constancia de masa; y realizándose la determinación de la pérdida de masa de un polímero en perlas en el polímero en perlas sólido.

25 2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción de aditivo dispersante en la preparación de colorante acuosa se sitúa entre 5 % en peso y 45 % en peso, preferentemente 10 % en peso y 40 % en peso, y de modo especialmente preferente 20 % en peso y 35 % en peso, referido respectivamente a la cantidad total de preparación de colorante.

3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como sustancia auxiliar está contenido un pesante, en especial un polímero que contiene grupos carboxilato o una celulosa, en especial etilcelulosa.

30 4.- Materiales sintéticos termoplásticos, caracterizados por que están teñidos con una preparación de colorante acuosa, conteniendo la preparación de colorante acuosa

a) 1 % en peso a 49 % en peso de aditivo dispersante con una pérdida de masa de aditivo dispersante puro en forma desecada como máximo de 15 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, y en especial preferentemente 1 a 4 % en peso, en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C,

35 b) 0,5 % en peso a 50 % en peso de un colorante orgánico líquido, y

c) 0 % en peso a 50 % en peso de agentes auxiliares, y

d) 0 % en peso a 98,5 % en peso de agua, preferentemente agua VE,

complementándose las partes en peso de componentes a) a d) para dar 100 % en peso, y empleándose como aditivo dispersante

- 40 • un copolímero de peso molecular elevado, que comprende al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas; o
- un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo; o

- copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno,

5 siendo el colorante orgánico soluble una antrapirimidina, quinoftalona, perinona o un colorante monoazoico, y efectuándose la determinación de la pérdida de masa del aditivo dispersante puro en forma desecada por medio de una termobalanza con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C y a continuación el análisis isotérmico de 60 min a 260°C, no acondicionándose el aditivo dispersante antes de la medida, sino secándose en un horno desecante hasta constancia de masa; y realizándose la determinación de la pérdida de masa de un polímero en perlas en el polímero en perlas sólido.

5.- (Met)acrilato de poli(alquilo), caracterizado por que está teñido con una preparación de colorante acuosa, conteniendo la preparación de colorante acuosa

10 a) 1 % en peso a 49 % en peso de aditivo dispersante con una pérdida de masa de aditivo dispersante puro en forma desecada como máximo de 15 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, y en especial preferentemente 1 a 4 % en peso, en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C,

b) 0,5 % en peso a 50 % en peso de un colorante orgánico líquido, y

15 c) 0 % en peso a 50 % en peso de agentes auxiliares, y

d) 0 % en peso a 98,5 % en peso de agua, preferentemente agua VE,

complementándose las partes en peso de componentes a) a d) para dar 100 % en peso, y empleándose como aditivo dispersante

- 20
- un copolímero de peso molecular elevado, que comprende al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas; o
 - un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo; o
 - copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno,

25 siendo el colorante orgánico soluble una antrapirimidina, quinoftalona, perinona o un colorante monoazoico, y efectuándose la determinación de la pérdida de masa del aditivo dispersante puro en forma desecada por medio de una termobalanza con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C y a continuación el análisis isotérmico de 60 min a 260°C, no acondicionándose el aditivo dispersante antes de la medida, sino secándose en un horno desecante hasta constancia de masa; y realizándose la determinación de la pérdida de masa de un polímero en perlas en el polímero en perlas sólido.

30 6.- Procedimiento para el teñido de materiales sintéticos termoplásticos, caracterizado por que se emplea una preparación de colorante acuosa, conteniendo la preparación de colorante acuosa

a) 1 % en peso a 49 % en peso de aditivo dispersante con una pérdida de masa de aditivo dispersante puro en forma desecada como máximo de 15 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente 0,5 a 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, y en especial preferentemente 1 a 4 % en peso, en el caso de análisis isotérmico termogravimétrico durante 60 min a 260°C,

35 b) 0,5 % en peso a 50 % en peso de un colorante orgánico líquido, y

c) 0 % en peso a 50 % en peso de agentes auxiliares, y

d) 0 % en peso a 98,5 % en peso de agua, preferentemente agua VE,

complementándose las partes en peso de componentes a) a d) para dar 100 % en peso, y empleándose como aditivo dispersante

- 40
- un copolímero de peso molecular elevado, que comprende al menos anhídrido de ácido maleico, estireno y un aminopoliéter como unidades monoméricas; o
 - un copolímero de ácido metacrílico con metacrilato hidrófobo; o
 - copolímeros de poliéteres, preferentemente óxido de etileno, propileno y/o butileno, y óxido de estireno,

- siendo el colorante orgánico soluble una antrapirimidina, quinoftalona, perinona o un colorante monoazoico, y efectuándose la determinación de la pérdida de masa del aditivo dispersante puro en forma desecada por medio de una termobalanza con una tasa de calefacción de 5 K/min a 260°C y a continuación el análisis isotérmico de 60 min a 260°C, no acondicionándose el aditivo dispersante antes de la medida, sino secándose en un horno desecante hasta constancia de masa; y realizándose la determinación de la pérdida de masa de un polímero en perlas en el polímero en perlas sólido.
- 5
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se emplea (met)acrilato de poli(alquilo) como material sintético termoplástico.
- 10
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que se emplea un (met)acrilato de poli(alquilo) modificado a tenacidad al impacto como material sintético termoplástico.
- 9.- Masa de moldeo de material sintético termoplástica obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8.
- 10.- Cuerpo moldeado de material sintético, producido mediante moldeo por inyección o extrusión de la masa de moldeo de material sintético termoplástica descrita en la reivindicación 9.