

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 035**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

C08L 25/14 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/EP2013/077443**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096222**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13811530 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2935509**

54 Título: **Polímeros termotropos**

30 Prioridad:

21.12.2012 EP 12198837

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

18.02.2020

73 Titular/es:

**QUARZWERKE GMBH (100.0%)
Kaskadenweg 40
50226 Frechen, DE**

72 Inventor/es:

**ZILLES, JÖRG ULRICH;
KRUBER, DIRK;
SEEBOTH, ARNO;
MÜHLING, OLAF y
RUHMANN, RALF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 743 035 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

Polímeros termotropos

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo termotropas y a procedimientos para su producción. En particular la solicitud se refiere a partículas poliméricas con índice de refracción dependiente de la temperatura, a procedimientos para su producción, así como al uso de estas partículas poliméricas como aditivos para la producción de plásticos termotropos. La invención se refiere además a procedimientos para producir plásticos termotropos y a su uso.

10 Los materiales termotropos modifican de manera reversible su comportamiento de dispersión para la radiación electromagnética el en caso de cambio de temperatura. Los materiales termotropos tienen en un determinado intervalo de temperatura una elevada translucidez o son transparentes, es decir no muestran o solamente una mínima dispersión de luz. Este estado se designa a continuación también como modo inactivo (off-modus según se conoce en inglés). O bien al quedar por debajo o exceder este intervalo de temperatura se observa un aumento de la dispersión de luz. El estado turbio resultante a continuación se designa también como modo activo (on-modus según se conoce en inglés). La termotropía es un procedimiento reversible: Al llegar a la temperatura inicial los materiales termotropos vuelven a su estado original. En función de la dirección del procedimiento de conmutación se puede diferenciar entre termotropía positiva (aumento de la turbiedad con el aumento de la temperatura) y negativa (disminución de la turbiedad con el aumento de la temperatura). Los materiales termotropos positivos son de particular interés en virtud de que se pueden usar por ejemplo para el encristalado de edificios, invernaderos o colectores solares como elementos de sombreado para la regulación de la incidencia de los rayos en función de la temperatura.

20 La dispersión de la radiación electromagnética tiene lugar en dominios separados que se encuentran en un material de matriz adecuado. Para que la dispersión se pueda presentar, el dominio y la matriz deben tener diferentes índices de refracción. Por lo general es válido que la dispersión es particularmente intensiva si a) la diferencia de índice de refracción entre el dominio y la matriz es lo más grande posible, b) la proporción en volumen de los dominios de dispersión es alta y c) los dominios tienen aproximadamente el tamaño de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Con miras a un uso de materiales termotropos como elemento de sombreado (por ejemplo, en fachadas de edificios), la magnitud importante no es la dispersión total, sino la proporción de retrodispersión, en virtud de que en el estado turbio se refleja la mayor cantidad posible de energía, o sea que se debe dispersar en el semiespacio posterior. Una eficiencia de retrodispersión máxima se obtiene si el diámetro de los dominios de dispersión se encuentra apenas por debajo de la longitud de onda de luz. Las propiedades de retrodispersión óptimas para la radiación solar (AM 1,5 global) resultan con diámetros de $d = 200$ a 400 nm (P.M. Nitz, "Optische Modellierung und Vermessung thermotroper Systeme", disertación, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1999). Sin embargo, este óptimo hacia mayores diámetros es muy ancho, de manera que también con dominios en el intervalo de magnitud de aproximadamente 400 a 2000 nm es posible obtener propiedades de retrodispersión comparablemente buenas.

30 Con respecto al mecanismo de conmutación es posible de acuerdo con el estado de la técnica diferenciar dos conceptos (A y B) para materiales termotropos positivos: En el concepto A la conmutación óptica se funda en procedimientos de desmezclado y mezclado reversibles. Este tipo de sistemas están constituidos de al menos dos componentes con diferente índice de refracción. En el modo inactivo la diferencia de índice de refracción entre estos componentes no llega a tener efecto en virtud de que en el plano molecular están mezclados entre sí de manera homogénea. El material tiene entonces un índice de refracción medio e idealmente es muy transparente. Al excederse una determinada temperatura - de la temperatura de disolución crítica inferior (LCST, por sus siglas en inglés) - se presenta la separación de fases. Se forman dominios de dispersión que están constituidos predominantemente o completamente por uno de los componentes. En virtud de que ahora el índice de refracción de los dominios de dispersión difiere de la matriz envolvente se produce dispersión en la superficie limítrofe dominio/matriz y el material aparece turbio. Al enfriarse debajo de la LCST los componentes se vuelven a mezclar y desaparecen los dominios de dispersión, debido a lo cual el material regresa a su estado transparente original.

50 En el caso de los materiales termotropos de acuerdo con el concepto A, que son adecuados para elementos de encristalado se trata o bien de hidrogeles (mezclas de agua/polímero) o mezclas poliméricas (mezclas de al menos dos polímeros). Este tipo de sistemas LCST se documentan de múltiples maneras en la literatura de patentes. Para los hidrogeles termotropos se mencionan a título de ejemplo: US 5.057.560, US 5.147.923, EP 0 678 534 y EP 0 873 367. Las mezclas poliméricas termotropas se describen por ejemplo en los documentos EP 0 611 803 y EP 0 181 485.

Los sistemas termotropos LCST adolecen de numerosas desventajas:

- 55
- Los procedimientos de desmezclado/mezclado presuponen una alta movilidad en el plano molecular. Después de varios ciclos de conmutación se puede presentar un desmezclado macroscópico parcial, lo que conduce a turbiedad permanente. De esta manera no se puede garantizar una reversibilidad duradera y completa.
 - En virtud de que ya los más ínfimos cambios en la composición influyen en el comportamiento de fases, los

sistemas LCST reaccionan de manera muy sensible a impurezas/suciedad. Así, por ejemplo, las mezclas poliméricas termotropas son muy sensibles a la humedad.

- 5 • En virtud de la movilidad molecular necesaria los sistemas LCST no muestran propiedades de uso típicas para los plásticos. No funcionan como sistemas autosuficientes propios. Por este motivo los sistemas LCST se usan en combinación con una capa de soporte y una capa de cubierta, la cual preferentemente consta de vidrio o de un plástico transparente. La integración del material termotropo entre dos capas por lo general va aunada a un elevado gasto tecnológico. En los hidrogeles termotropos se requiere adicionalmente una unión de los bordes que evita las pérdidas de agua. Las pruebas han mostrado entretanto que difícilmente es posible lograr una hermeticidad a la difusión de la unión de los bordes frente al agua para períodos superiores a diez años.
- 10 • Los hidrogeles termotropos no se pueden procesar en forma termo-plástica en virtud del contenido de agua. Una extrusión de mezclas poliméricas termotropas se torna difícil en virtud de que los componentes poliméricos individuales por lo general tienen viscosidades notablemente diferentes. A esto hay que agregar que la temperatura de procesamiento se encuentra por arriba de la temperatura de conmutación de la mezcla polimérica. Después de la extrusión no se obtiene una mezcla polimérica homogénea, con la consecuencia de que la turbiedad es irreversible, esto quiere decir que también permanece a temperaturas por debajo de la temperatura de conmutación. Para la producción extrudida de películas de varias capas con una capa intermedia de mezcla polimérica termotropica en el documento EP 1 218 467 se adicionan adyuvantes adecuados (por ejemplo, disolventes orgánicos). Es cierto que con esto es posible aumentar la temperatura de desmezclado tanto así que se encuentra por arriba de la temperatura de procesamiento. Pero sin embargo, estos adyuvantes se deben eliminar de nuevo sin dejar residuos en un procedimiento adicional, en virtud de que ya las más pequeñas impurezas pueden influir negativamente en el comportamiento de fases de la mezcla polimérica termotropica.
- 15 • Los sistemas LCST por lo general no son estables duraderamente ni bajo carga térmica ni a la luz del sol. Como efectos de daño se comprueban turbiedades permanentes, una disminución del paso de conmutación, un aumento de la histéresis y amarillamiento. Los estabilizadores como captadores de radicales y agentes de protección contra la luz frecuentemente permanecen inefectivos y además pueden influir negativamente en el comportamiento de fases.
- 20 • Los sistemas LCST reaccionan con lentitud a las variaciones de temperatura en virtud de que los procedimientos de difusión necesarios se desarrollan lentamente. Así es posible que en particular la transición del modo activo turbio al modo inactivo claro demore varias horas, a veces incluso días.
- 25
- 30

En los materiales termotropos de acuerdo con el concepto B no se involucran procedimientos de desmezclado/mezclado. Aquí la variación de la transmisión es provocada mediante las diferentes dependencias de la temperatura de los índices de refracción de los componentes involucrados. Los materiales termotropos de acuerdo con el concepto B están constituidos asimismo de al menos dos componentes: Un aditivo formador de dominios y un polímero transparente como matriz. En el modo inactivo los índices de refracción de los dominios y de la matriz coinciden de la mejor manera posible, de manera que se obtiene una elevada transparencia. Con el aumento de la temperatura se observa una notable disminución del índice de refracción de los dominios, siendo que en cambio el índice de refracción de la matriz permanece casi constante. Debido a esto el sistema cambia a un estado turbio dispersor de luz. Para poder obtener con la temperatura una variación significativa del índice de refracción lo más de golpe posible, como formadores de dominios (aditivos termotropos) se usan preferentemente materiales que muestran una transición de fases en el intervalo de la temperatura de conmutación.

En los documentos EP 0 000 868, DE 44 33 090, EP 0 946 443, DE 198 25 984 y EP 1 258 504 se utilizan sustancias orgánicas de peso molecular bajo como aditivo termotropo, las cuales en el intervalo de la temperatura de conmutación muestran una transición de fusión. Para que los dominios se puedan formar en la respectiva matriz polimérica transparente, el aditivo termotropo debe ser al menos parcialmente insoluble en la matriz polimérica. Como clases de sustancias moleculares inferiores adecuadas se mencionan alcanos, ácidos carboxílicos, sus ésteres y amidas, así como clases de compuestos similares. El aditivo termotropo se incorpora puro - es decir "desprotegido". Esto conlleva algunas desventajas: Por lo general el aditivo termotropo solamente es efectivo como termotropo dentro de un determinado intervalo de concentración (por ejemplo 2-5%). Debajo de este intervalo de concentración es completamente soluble y no forma dominios, es decir el aditivo y la matriz están presentes como fase unitaria. Debido a esto es posible que se perjudiquen importantes propiedades materiales de la matriz polimérica (por ejemplo, la capacidad de adhesión al vidrio o un soporte similar). Por este motivo la formación de dominios comienza solamente después de una determinada concentración del aditivo, la cual puede variar fuertemente en función de la matriz. En cambio, en el caso de elevadas concentraciones de aditivo existe el riesgo de que se presenten efectos de dispersión permanentes sobre todo el intervalo de temperatura. Con ello se perdería considerablemente la propiedad de conmutación termotropica. Otra desventaja se refiere a la estabilidad a largo plazo que se espera: En el modo activo dispersor de luz el aditivo termotropo es líquido y por consiguiente puede fácilmente quedar sometido a procedimientos de difusión. La consecuencia son una pérdida del efecto de conmutación y efectos de dispersión permanentes.

Para la producción de capas termotropas con sustancias orgánicas de bajo peso molecular como aditivo termotropo se proponen diversos procedimientos: En el documento EP 0 946 443 se produce primero una solución de revestimiento que contiene disolvente, la cual se aplica sobre un sustrato (por ejemplo, vidrio flotado) con la ayuda de procedimientos de revestimiento de laca conocidos (como por ejemplo raspado, rociado o inmersión). A continuación de esto el disolvente se elimina por evaporación y se lleva a cabo un reticulado térmicamente inducido. Al eliminarse por evaporación el disolvente se liberan vapores dañinos para el entorno y la salud. Se requieren mayores costos de inversión para la seguridad en el trabajo. Por el documento DE 198 25 984 se conoce la producción de hojas de vidrio compuesto termotropas a base de formulaciones de resina fundida endurecida con radiación UV. Las resinas termotropas se rellenan en un espacio intermedio de los vidrios que se obtiene mediante la adhesión de dos hojas de vidrio con una distancia adecuada. Mediante la radiación con luz UV se endurece la resina termotropas. En variación de este método, en el documento EP 1 258 504 se reivindica un procedimiento para producir películas termotropas. Después del endurecimiento las dos placas de soporte se vuelven a separar una de otra retirando el espaciador. De esta manera es posible aislar una película termotropas. Para que la película se pueda separar con facilidad, la placa de soporte está constituida por ejemplo de un material con propiedades de adhesión reducidas (por ejemplo, PTFE, silicona). Adicionalmente en el documento EP 1 258 504 se describe un procedimiento en el cual una formulación sin disolvente que endurece mediante radiación UV se aplica con un aparato colador de películas sobre una superficie de soporte plana. Después del endurecimiento por UV con exclusión de aire resulta una película termotropas que se puede separar de la capa de soporte. En resumen, se puede determinar que ninguno de los procedimientos mencionados satisface los requisitos de una producción económica a nivel industrial.

En la literatura científica (Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, 2009, página 1510-1517) se describe un perfeccionamiento en el cual el componente molecular inferior no se incorpora en la matriz polimérica en forma pura sino en forma de partículas de núcleo/envuelta. El componente molecular inferior - una mezcla de n-alcano con una temperatura de fusión de entre 30 y 40°C - forma un núcleo y es envuelto por una envoltura polimérica protectora. Mediante el encapsulado del componente molecular inferior se obtiene un material como un polvo que en el intervalo de la temperatura de uso siempre está presente como materia sólida y se puede procesar de manera notablemente más fácil en comparación con el aditivo desprotegido. La envoltura polimérica evita procedimientos de difusión, de manera que se mejora considerablemente la estabilidad a largo plazo. La tecnología para la producción de vidrio compuesto de resina fusible está establecida, pero sin embargo no es adecuada para aplicaciones de superficie amplia. Una transferencia de este concepto a procedimientos de procesamiento termoplásticos convencionales, como por ejemplo la extrusión de películas se describe entre otros en el documento DE 10 2007 061 513.

Por el documento EP 0 985 709 se conocen masas de plástico termotropas en las que en lugar de sustancias moleculares inferiores se usan copolímeros especiales como componente termotropo. Los copolímeros utilizados no se pueden mezclar termodinámicamente con el polímero de matriz y por este motivo tras el procesamiento termoplástico forman dominios dentro de la matriz polimérica. En virtud de que el componente termotropo muestra una mayor dependencia de la temperatura del índice de refracción en comparación con la matriz, la composición moldeable termotropas resultante se enturbia de manera reversible con el aumento de la temperatura. Como componente termotropo se usan preferentemente copolímeros de etilen-glicidilmetacrilato o etilen-alquil(C1-4)acrilato-glicidilmetacrilato (como por ejemplo los tipos GMA de Lotader® de Arkema) y copolímeros de metacrilato-butadieno-estireno (como por ejemplo los tipos BTA de Paraloid® de Rohm & Haas). La matriz polimérica transparente está constituida preferentemente de poliamidas o copoliamidas amorfas (como por ejemplo los tipos TR de Grilamida® de EMS Grivory). Mediante combinación los dos componentes se mezclan de manera forzada para obtener una composición moldeable termotropas. Para el procesamiento ulterior a cuerpos moldeados es posible utilizar todos los procedimientos de termo-moldeo convencionales, como por ejemplo fundición inyectada, inyección soplada y extrusión. En una forma de realización se compleja una poliamida transparente como componente de matriz con un copolímero de etileno-glicidilmetacrilato (Lotader® GMA AX 8840) como formador de dominios, y después del procedimiento de fundición inyectada se procesan para obtener placas (100 x 100 x 4 mm). Las placas de poliamida termotropas preparadas de esta manera muestran con el aumento de la temperatura (temperatura ambiente → 80°C) una disminución casi continua de la transmisión a 560 nm. El grado de enturbiamiento en el modo activo aumenta como se espera con el aumento de la concentración del aditivo termotropo. La desventaja es que con el aumento de la concentración del aditivo disminuye también de manera importante la transmisión en el modo inactivo, de manera que el "paso de conmutación" efectivo (diferencia de transmisión entre modo inactivo y activo) es reducido. Este efecto desfavorable ya se presenta con concentraciones de aditivo relativamente bajas (< 10%), lo que apunta a una insuficiente adaptación de los índices de refracción del aditivo y la matriz. Con esto no se puede obtener una elevada proporción volumétrica de dominios de dispersión, como se requiere para una elevada intensidad de dispersión en el modo activo, con una simultánea elevada transparencia en el modo inactivo. En virtud del intervalo de conmutación muy amplio (temperatura ambiente → 80°C) estos sistemas no son adecuados para usos como por ejemplo la protección contra sobrecalentamiento en edificios, en los cuales se requiere un estrecho intervalo de temperatura de conmutación de aproximadamente 25-40°C o 30°C a 40°C. Además, el procedimiento descrito no permite ejercer una influencia selectiva sobre el tamaño de los dominios. En consecuencia, no es posible una optimización de las propiedades de dispersión (por ejemplo, en lo referente a la proporción de dispersión refleja).

El documento WO 2012/110443 describe microcápsulas con una composición de parafina como núcleo de cápsula.

Fue el objeto de la presente invención proporcionar masas moldeables termotropas que superan al menos algunas de las desventajas mencionadas del estado de la técnica.

Se divulga la provisión de partículas que pueden servir como aditivo termotropo. Estas partículas se pueden obtener mediante copolimerización de

- 5 a. 30 a 95% en peso de uno o varios monómeros de vinilo con una cadena lateral de alquilo no ramificada que tiene al menos 12 átomos de C,
 b. 0,1 a 10% en peso de uno o varios agentes de reticulado,
 c. 3 a 70% en peso de uno o varios monómeros de vinilo con 1 a 11 átomos de C en una cadena lateral alifática, que opcionalmente comprende uno o varios grupos funcionales,
 10 d. 0 a 50% en peso de uno o varios monómeros de vinilo con un grupo lateral aromático que opcionalmente está sustituido.

Se produce así una partícula en la cual se copolimerizan monómeros de vinilo con una cadena lateral alifática larga, en la cual el número de átomos de C es de 12 o más con monómeros de vinilo cuya cadena lateral alifática comprende 1 a 11 átomos de C, que opcionalmente puede comprender uno o varios grupos funcionales. Los componentes a. utilizados en cambio no son sustituidos. Para la polimerización se requieren uno o varios iniciadores radicales.

Además, pueden estar presentes monómeros de vinilo que comprenden grupos laterales aromáticos, siendo que los grupos laterales aromáticos pueden estar sustituidos.

20 Monómero de vinilo significa compuestos de la fórmula general $-CH_2=CR_1R_2$. En muchos casos es $R_2 = H$ y R_1 comprende la cadena lateral opcionalmente por vía de un grupo funcional.

El experto conoce diferentes monómeros de vinilo. Los monómeros de vinilo particularmente adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son los acrilatos. En la fórmula precedentemente mencionada entonces R_2 es $-C(=O)OR_3$ y $R_1 = H$. En los metacrilatos el R_2 corresponde a la fórmula $-C(=O)OR_3$ precedentemente mencionada y R_1 a un grupo metilo. Otros compuestos adecuados son las acrilamidas, en las cuales R_2 es $-C(=O)NHR_3$; los éteres de vinilo en los que R_2 es $-O-R_3$ y por ejemplo ésteres de vinilo en los que R_2 es la fórmula precedente $-O-C(=O)-R_3$.

R_3 corresponde entonces a la cadena lateral / grupo lateral definidas en a., c. y d.

El experto conoce otros monómeros de vinilo.

30 Para la definición del componente a. R_3 es un grupo alquilo no ramificado, es decir acíclico y saturado. Las longitudes de cadena preferidas se encuentran entre 12 y 48 átomos de C.

Como componente b. se usan compuestos que comprenden al menos dos grupos, que pueden reaccionar con los monómeros de vinilo. Como agentes de reticulado o mezcla de agentes de reticulado son particularmente adecuados monómeros de vinilo bi o polietilénicamente insaturados.

35 Para el componente c. el grupo R_3 comprende 1 a 11 átomos de C de un alifato. También estos pueden ser fundamentalmente acíclicos o cíclicos así como parcialmente insaturados. Pero en este caso R puede comprender varios grupos funcionales, por ejemplo, grupos hidroxí, ésteres, éteres, amidas, aminas, halógenos, grupos carboxi y combinaciones. Por ejemplo, podría el componente c. comprender en el radical R_2 uno o dos o tres grupos hidroxí. R también podría comprender uno, dos o tres grupos de éster. Pero también sería posible una combinación de un grupo hidroxí y un halogenuro. También son adecuadas mezclas de diferentes monómeros de vinilo que satisfacen las condiciones de c.

40 Como componente opcional puede como componente d. estar contenido un monómero de vinilo en el cual R_3 es un grupo lateral aromático. Las moléculas aromáticas tienen un sistema cíclico que comprende electrones deslocalizados en dobles enlaces conjugados o p-orbitales incompletos o pares de electrones libres. Los compuestos preferidos de este tipo son los compuestos de fenilo. Estos pueden estar sustituidos, preferentemente con halógenos. Se prefiere el uso de heteroaromáticos ricos en electrones.

En una divulgación, sobre la partícula se injerta otra capa que se obtienen mediante polimerización de monómeros de vinilo con 1 a 11 átomos de C en una cadena lateral alifática o aromática, es decir, en este caso R_3 es alifático o aromático con 1 a 11 átomos de C.

50 Para el injerto de una capa adicional se usan agentes de reticulado bi- o polifuncionales que tienen al menos dos dobles enlaces C-C de diferente reactividad.

Las partículas muestran una transición de fase de primer orden en el intervalo de temperatura de -20 a 150°C.

Las partículas se producen preferentemente con un diámetro medio de partícula de 100 a 10000, o 100 a 2000 nm, preferentemente 100 a 500 nm. El diámetro medio d_{50} de partícula es el valor en el cual 50% en peso de todas las

partículas son más pesadas que el valor indicado y 50% son más ligeras que el valor indicado. Estos valores d50 se determinan por ejemplo mediante difracción láser.

5 Se prefiere que las partículas tengan una distribución relativamente estrecha. Así, preferentemente el diámetro de partícula d90 se encuentra como máximo en el triple del valor d50. Si por ejemplo el valor d50 es de 200 nm, entonces el valor d90 preferentemente se encuentra en 600 nm o menos. Preferentemente la proporción del valor d90 al valor d50 es ≤ 3 , preferentemente ≤ 2 .

Las partículas pueden contener además 0 a 10 % en peso de partículas inorgánicas. Las partículas particularmente adecuadas son los silicatos y óxidos de los elementos Al, Si, Zr, Hf, Zn, Pb así como sus posibles óxidos mixtos.

10 Se divulga una composición moldeable que contiene una matriz y 1 a 50 % en peso de las partículas de acuerdo con la invención, o partículas que se definen al menos mediante los componentes a. y b., o sea:
Partículas que se obtienen mediante polimerización de

a. 30 a 99,9 % en peso de uno o varios monómeros de vinilo con una cadena lateral de alquilo que tiene al menos 12 átomos de C,

b. 0,1 a 10% en peso de uno o varios agentes de reticulado,

15 c. 0 a 70% en peso de uno o varios monómeros de vinilo con 1 a 11 átomos de C en una cadena lateral alifática, que opcionalmente comprende uno o varios grupos funcionales,

d. 0 a 50% en peso de uno o varios monómeros de vinilo con un grupo lateral aromático que opcionalmente está sustituido.

20 Una composición moldeable de este tipo es entonces una composición moldeable termotropa que puede variar la translucidez bajo influencia térmica.

Entre las partículas y el material de la matriz la diferencia de los índices de refracción se encuentra preferentemente en $<0,5$, o $<0,3$ o $<0,2$ o $<0,1$ o $<0,05$ o $<0,01$, con relación al estado translúcido.

Mediante la elección de los componentes a. a d. en la partícula es posible controlar el índice de refracción.

25 Para este propósito preferentemente el material de la matriz mismo es transparente o translúcido. Dentro del aspecto de la invención se entiende por transparencia la translucidez con simultánea posibilidad de ver a través y reconocer las imágenes. Para delimitarla con respecto a la transparencia, la translucidez significa permeabilidad a la luz sin posibilidad de ver a través o reconocer imágenes.

30 Los cuerpos moldeados transparentes y translúcidos se definen mediante un $T_{vis_{nh}}$ de 75%, preferentemente 80%, bajo las condiciones de medición que se indican en los ejemplos para la caracterización óptica, con cuerpos de prueba análogos al ejemplo 6.

En una forma de realización de la invención el objetivo se consigue mediante las partículas poliméricas que tienen un diámetro medio de partícula primaria entre 50 nm y 10 μm , preferentemente entre 100 nm y 2000 nm, en particular entre 200 y 1000 nm o 500 a 1000 nm, las cuales contienen, con relación a su peso total

35 A) 10 a 100 % en peso de una fase polimérica A, que se obtiene mediante copolimerización por radicales de una emulsión de aceite en agua con una mezcla de monómeros como fase oleosa que contiene

i) 30 a 99,9% en peso de uno o varios monómeros I monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48,

ii) 0 a 60% en peso de uno o varios monómeros II monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C1-C11 y/o i-alquilo-C3-C48,

40 iii) 0,1 a 20% en peso de uno o varios monómeros III con al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados,

iv) 0 a 69,9% en peso de uno o varios monómeros IV (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,

v) 0 a 40% en peso de uno o varios otros monómeros V monoetilénicamente insaturados,
y

45 B) 0 a 90% en peso de una fase polimérica B, que se obtiene mediante subsiguiente copolimerización por injerto radical en la presencia de la fase polimérica A de una mezcla de monómeros obtenida de acuerdo con la etapa A) que contiene

i) 0 a 100% en peso de uno o varios monómeros VI del grupo de los alquil-C1-C10-(met)acrilatos,

- ii) 0 a 100% en peso de uno o varios monómeros VII (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,
- iii) 0 a 50% en peso de uno o varios otros monómeros VIII monoetilénicamente insaturados,

5 en las que los porcentajes en peso de las mezclas de monómeros usadas en las respectivas etapas se adicionan para obtener 100% en peso, en las que cuando está presente una fase de polímero B, la fase de polímero A forma un núcleo interno y la fase de polímero B forma una envuelta exterior.

Preferentemente la polimerización se efectúa sin la adición de un disolvente orgánico en la fase orgánica. Estos disolventes pueden ser por ejemplo n-alcenos, como 1-octadecano.

Preferentemente las partículas poliméricas de acuerdo con la invención no contienen grupos de anclaje que difieren de la disposición esférica en la superficie del núcleo de la partícula.

10 Las partículas de acuerdo con la invención muestran una transición de fase de 1. orden en el intervalo de temperatura entre menos 20 y 150°C.

Dentro del alcance de la presente invención el prefijo "Cx-Cy-" (con x e y = 1, 2, 3, etc. e y > x) designa que el compuesto, clase o grupo de compuestos de alquilo asociado puede estar constituido de x a y átomos de carbono. Los compuestos, clases o grupos de compuestos de alquilo acíclicos no ramificados llevan el prefijo "n", los acíclicos o cíclicos ramificados el prefijo "i". "(Met)acril" representa abreviado compuestos de acril o metacril, "(hetero)aromático" representa compuestos aromáticos o heteroaromáticos, "(hetero)cíclico" representa compuestos cíclicos o heterocíclicos.

15

Para la producción de plásticos termotropos las partículas de acuerdo con la invención se mezclan con un plástico transparente o translúcido adecuado. Las partículas se encuentran idealmente distribuidas de manera homogénea en este plástico en forma de dominios separados. El plástico constituye en este caso, opcionalmente en combinación con otros aditivos, la matriz y por este motivo a continuación también se designa como plástico de matriz.

20

Son distintivos para la aparición de dispersión de luz las diferencias de índice de refracción entre los dominios y la matriz. A temperaturas por debajo de la transición de fase (módulo inactivo) los índices de refracción del dominio n_D y matriz n_M coinciden de la mejor manera posible ($n_D = n_M$), de manera que el plástico termotropo idealmente tiene la transparencia y translucidez del plástico de matriz puro. En el intervalo de temperatura de la transición de fase el índice de refracción del dominio disminuye de golpe ($n_D < n_M$), mediante lo cual la luz se dispersa en la superficie limitrofe entre dominio/matriz y se reduce la transparencia o bien translucidez (modo activo). La mayor variación de la transmisión muestra el plástico termotropo por lo general en el intervalo de temperatura de la transición de fase. Este intervalo de temperatura se designa a continuación también como temperatura de conmutación.

25

30

La fase polimérica A de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención es un copolímero cuyas unidades de monómeros se seleccionan de al menos dos (I, III) o de hasta cinco diferentes grupos (I a V) o más. Lo esencial para el comportamiento de conmutación termotropo son los monómeros I. Por este motivo es necesario que para construir la fase polimérica A se polimerice con al menos un monómero I. La fase polimérica A se somete a reticulado además con al menos un monómero III, para que las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se conserven en forma y tamaño en las subsiguientes etapas de procesamiento. El que se polimericen o no y en que proporciones en peso los monómeros de las otras clases II, IV y V en cambio depende de manera decisiva de la temperatura de conmutación pretendida y de las propiedades del plástico de la matriz (índice de refracción en el intervalo de temperatura del modo inactivo, compatibilidad con las partículas poliméricas, etc.).

35

La fase polimérica A de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se componen en hasta 30 a 99,9% en peso, preferentemente en hasta 50 a 97% en peso, en particular en hasta 60 a 95% en peso o 75 a 85% en peso de unidades de monómeros con cadenas laterales de n-alquilo de 12 a 48 átomos de carbono (monómeros I). En algunas formas de realización la longitud de las cadenas laterales n-alquilo se encuentra en el intervalo de 12 a 16 átomos de C, en otras en el intervalo de 20 a 48 átomos de C. En algunas formas de realización se usan juntos dos o más monómeros diferentes.

40

45

Los monómeros I forman tras la polimerización por radicales los llamados polímeros peine. Están constituidos de una cadena principal polimérica y muchas cadenas laterales de n-alquilo-C12-C48 ligadas a ella. Las cadenas laterales se enlazan por lo general de manera covalente con la cadena principal por vía de un grupo de anclaje, por ejemplo, un grupo éster.

A diferencia de los polímeros parcialmente cristalinos convencionales (por ejemplo, polietileno) en los cuales la cadena principal cristaliza, en este caso cristalizan las cadenas laterales de n-alquilo (ver N. A. Plate, V. B. Shibaev, Comb-Like Polymers, Structure and Properties, Polymer Sci.; Macromolecular Reviews 1974, 8, páginas 117-253). La fusión/cristalización tiene lugar a una determinada temperatura de transición de fase T_m . La temperatura de transición de fase T_m se puede determinar de manera conocida mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC). Para que ocurra la cristalización de las cadenas laterales es necesaria una longitud de cadena mínima, la que puede variar en función de la flexibilidad de la cadena principal. Por lo general la longitud mínima se encuentra en

50

55

aproximadamente 8 a 11 átomos de carbono del otro lado de grupo de anclaje. Para cadenas laterales por encima de la longitud mínima la temperatura de transición de fase T_m aumenta con el incremento de la longitud de la cadena lateral. Se mencionan a título de ejemplo las temperaturas de transición de fase conocidas por la literatura de los homopolímeros de n-tetradecilacrilato con $T_m = 19,5^\circ\text{C}$ y de n-docosilacrilato con $T_m = 67,7^\circ\text{C}$ (ver K.A. O'Leary, D. R. Paul, Physical properties of poly(n-alkyl acrylate) copolymers, parte 1, Crystalline/crystalline combinations, Polymer 2006, 47, página 1126-1244).

Mediante la copolimerización de dos o más monómeros I con cadena lateral de diferente longitud es posible mediante la relación en peso ajustar cualquier temperatura de transición de fase dentro de la ventana de temperatura determinada por los homopolímeros. Para los copolímeros de por ejemplo dos monómeros I con cadena lateral de diferente longitud es válido entonces de manera muy general: entre mayor la proporción del monómero de cadena corta (o bien entre más corta la cadena de este) tanto menor es el número de átomos de carbono cristalizables en el copolímero y tanto menor la T_m .

Los monómeros I se seleccionan preferentemente del grupo:

15 a) de los ésteres de ácidos carboxílicos-C3-C4 α, β -etilénicamente insaturados y n-alcoholes-C12-C48,

b) de los mono y dialquilésteres de ácidos dicarboxílicos-C3-C4 α, β -etilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48 como radical de éster, y

15 c) el alil y viniléster de ácidos n-alcanocarboxílicos C13-C49.

El experto conoce otros grupos de monómeros I monoetilénicamente insaturados que se pueden polimerizar en forma radical con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48.

20 Los monómeros I preferidos del grupo 1a) son los (met)acrilatos de n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, n-docosanol y n-octacosanol. Además de los compuestos puros también entran en consideración mezclas comerciales de n-alquilo-C12-C48-(met)acrilatos con radicales n-alquilo de diferente longitud (por ejemplo SA 1618 de BASF). En algunas formas de realización no se usa un octadecilacrilato.

25 Entre los monómeros I del grupo 1b) se cuentan los dialquilésteres de ácidos carboxílicos-C4-C6 α, β -etilénicamente insaturados con dos grupos n-alquilo-C12-C48 idénticos, dos grupos n-alquilo-C12-C48 diferentes, un grupo n-alquilo-C12-C48 y un grupo n-alquilo-C1-C11 o i-alquilo-C3-C48, así como los monoalquilésteres correspondientes con un grupo n-alquilo-C12-C48. Preferentemente se usan los dialquilésteres del ácido maleico e itacónico con n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, n-docosanol y n-octacosanol.

30 Los monómeros I preferidos del grupo 1c) son los vinil y alil ésteres del ácido n-tetradecánico, n-hexadecánico, n-octadecánico, n-docosánico y n-octacosánico.

35 Para disminuir la temperatura de transición de fase T_m de un polímero constituido sustancialmente del monómero I entran en consideración también los monómeros que se pueden polimerizar radicalmente, los cuales tienen una cadena lateral de alquilo lineal con menos de 12 átomos de carbono o tienen una cadena lateral de alquilo ramificada, cíclica o acíclica con 3 a 48 átomos de carbono (monómeros II). Los monómeros II se polimerizan incorporados en cantidades de hasta 0 a 60% en peso, preferentemente de 0 a 40% en peso, en particular de 0 a 20% en peso o de 1 a 60% en peso.

40 Los monómeros II se seleccionan preferentemente del grupo 1Ia) de los ésteres de ácidos carboxílicos-C3-C4 α, β -etilénicamente insaturados y n-alcoholes-C1-C11 o i-alcoholes-C3-C4, 1Ib) de los mono y diésteres de ácidos dicarboxílicos-C4-C6 α, β -etilénicamente insaturados y n-alcoholes-C1-C11 y/o i-alcoholes-C3-C48 y 1Ic) de los alil y vinilésteres de ácidos n-alcanocarboxílicos C2-C12 y ácidos i-alcanocarboxílicos C4-C49.

Los monómeros II preferidos del grupo 1Ia) son los (met)acrilatos de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-hexanol, n-octanol, 2-etilhexanol, n-decanol, isodecanol e iso-octadecanol, ciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, borneol, isoborneol y 3,3,5-trimetilciclohexanol así como dihidrodiclopentadienil-(met)acrilato.

45 Los monómeros II preferidos del grupo 1Ib) son los diésteres de ácido maleico e itacónico con metanol, etanol, n-butanol, isobutanol y 2-etilhexanol.

Los monómeros II preferidos del grupo 1Ic) son vinil y alilacetato así como los correspondientes propionatos, butiratos, valeratos, capronatos, decanoatos y lauratos. En algunas formas de realización no se usa vinilacetato.

50 Las propiedades de dispersión del plástico termotropo dependen principalmente del tamaño de los dominios de dispersión (ver lo expuesto en lo precedente). El tamaño de los dominios de dispersión se define en primer lugar mediante el diámetro de la fase polimérica A de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención. Para que la forma y tamaño de la fase polimérica A se conserve después del procesamiento con el plástico de la matriz, la fase polimérica A preferentemente se somete a reticulado. Para el reticulado interno se usan agentes de reticulado di o

polifuncionales que se pueden polimerizar en forma radical (monómeros III). Por esto se entienden monómeros con al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Los monómeros III se polimerizan incorporados en hasta 0,1 a 20% en peso, preferentemente en hasta 0,1 a 10% en peso.

5 Como monómeros III di y polifuncionales entran en consideración IIIa) los ésteres de ácido (met)acrilico de alcoholes polivalentes, IIIb) los vinil y alil éteres de alcoholes polivalentes así como IIIc) compuestos (hetero)cíclicos y (hetero)aromáticos bi o polisustituidos con alilo, vinilo o (met)acrilato.

10 Los monómeros III di o polifuncionales del grupo IIIa) son por ejemplo etilenglicol-di(met)acrilato, 1,3-butandiol-di(met)acrilato, 1,4-butandiol-di(met)acrilato, 1,6-hexandiol-di(met)acrilato, 1,10-decandiol-di(met)acrilato, di(etilenglicol)-di(met)acrilato, tri(etilenglicol)-di(met)acrilato, tetra(etilenglicol)-di(met)acrilato, di(propilenglicol)-di(met)acrilato, tri(propilenglicol)-di(met)acrilato, triclododecandimetanol-di(met)acrilato, 2-hidroxi-1,3-di(met)acriloxipropano, glicerol-di(met)acrilato, glicerol-1,3-diglicerol-di(met)acrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato, diuretan-di(met)acrilato, trimetilolpropan-etoxilato-metiléter-di(met)acrilato, trimetilolpropan-tri(met)acrilato, trimetilolpropan-etoxilato-tri(met)acrilato (grado EO = 3-20), trimetilolpropan-propoxilato-tri(met)acrilato, pentaeritritol-tri(met)acrilato, glicerolpropoxilato-tri(met)acrilato, di(trimetilol)-propan-tetra(met)acrilato, pentaeritritol-tetra(met)acrilato, di(pentaeritritol)-penta(met)acrilato y di(pentaeritritol)-hexa(met)acrilato.

15 Los monómeros III di- o polifuncionales adecuados del grupo IIIb) son por ejemplo 1,4-butandiol-diviniléter, 1,6-hexandiol-diviniléter, di(etilenglicol)-diviniléter, bis[4-(viniloxi)butil]-adipato, bis[4-(viniloxi)butil]-succinato, bis[4-(viniloxi)butil]-isofalato, bis[4-(viniloxi)butil]-terefalato, bis[4-(viniloxi)butil]-1,6-hexandiilbiscarbamato, 1,4-ciclohexandimetanol-diviniléter, tris[4-(viniloxi)butil]-trimelitato, aliléter y trimetilolpropan-dialiléter.

20 Los monómeros III di- o polifuncionales adecuados del grupo IIIc) son por ejemplo divinilbenceno, 2,4,6-trialiloxi-1,3,5-triacina, 1,3,5-trialil-1,3,5-triacina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, tris[2-(acriloloxi)etil]isocianurato, 1,3,5-triacrilolilhexahidro-1,3,5-triacina, 2,2'-dialilbisfenol-A, éter diacético de 2,2'-dialilbisfenol-A, 1,4-fenilendi((met)acrilato, bisfenol-A-etoxilat-di(met)-acrilato (grado EO = 2-30), bisfenol-A-glicerol-di(met)acrilato, bisfenol-A-propoxilat-glicerol-di(met)acrilato, bisfenol-A-di(met)acrilato y bisfenol-F-etoxilat-di(met)acrilato,

25 En el intervalo de temperatura del modo inactivo se pretende para los plásticos termotropos una transparencia o bien translucidez que idealmente corresponde a aquella del plástico de la matriz pura. Para este propósito en la mayoría de los casos es necesario igualar el índice de refracción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención al respectivo plástico de la matriz. Los índices de refracción n_D^{20} ($\lambda = 589 \text{ nm}$, 20°C) de los plásticos de matriz transparentes o bien translucidos adecuados se encuentran en el intervalo de 1,35 a 1,65, la mayoría de las veces en el intervalo de 1,49 y 1,59 (ver Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 30. Edición, Editorial Carl Hanser, Múnich, 2007, tabla 8,28, página 764-765). Los homo y copolímeros que se construyen de los monómeros I y opcionalmente los monómeros II tienen a temperaturas por debajo de la transición de fase (modo inactivo) frecuentemente un índice de refracción más bajo.

30 Para adaptar el índice de refracción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención en el intervalo de temperatura del modo inactivo al del plástico de la matriz se copolimeriza con los monómeros IV (hetero)aromáticos, siendo que los homopolímeros de los monómeros IV tienen un índice de refracción $n_D^{20} > 1,50$, preferentemente $n_D^{20} > 1,55$. Se polimerizan introduciéndolos en cantidades de hasta 0 a 69,9% en peso, preferentemente de hasta 0 a 50% en peso, en particular de hasta 0 a 30% en peso. En algunas formas de realización el contenido de monómeros IV es de al menos 0,1% en peso.

35 Los monómeros IV se seleccionan preferentemente del grupo IVa) de los vinil(hetero)aromáticos y IVb) de los (met)acrilatos (hetero)aromáticos.

40 Los monómeros IV adecuados del grupo IVa) son por ejemplo estireno, 4-acetoxiestireno, 2-bromoestireno, 3-bromoestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butoxiestireno, 4-terc-butilestireno, 2-clorestireno, 3-clorestireno, 4-clorestireno, 2,6-diclorestireno, 3,4-dimetoxiestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 4-etoxi-estireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-vinilanisol, 3-vinilbencilcloruro, 4-vinilbencilcloruro, 9-vinilantraceno, 4-vinilbifenil, 2-vinilnaftaleno, 9-vinilcarbazol, n-vinilftalimida, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 1-vinil-2-pirrolidinona.

45 Los monómeros IV adecuados del grupo IVb) son por ejemplo bencil(met)acrilato, 2-hidroxi-3-fenoxipropil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, fenil(met)acrilato, pentabromobencil(met)acrilato, pentabromofenil(met)acrilato, 2,4,6-tribromofenil(met)acrilato, 9H-carbazol-9-etil(met)acrilato, 2-hidroxipropil-2-([met]acriloloxi)etilfalato, 1-naftil(met)acrilato y 1-pirenmetil(met)acrilato.

50 De manera alternativa o complementaria a los monómeros IV también se pueden usar monómeros III que reticulan con estructura básica aromática, como por ejemplo divinilbenceno, para aumentar el índice de refracción.

55 Para mejorar las propiedades de producción y procesamiento de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención entran en consideración como monómeros V otros monómeros monoetilénicamente insaturados, que son diferentes de los monómeros monoetilénicamente insaturados I, II y IV. Se incorporan polimerizados en cantidades de hasta 0 a 40% en peso, preferentemente de hasta 0 a 20% en peso, en particular de 0 a 10% en peso o 1 a 40% en peso. En algunas formas de realización la proporción de los monómeros V es de al menos 0,1% en peso.

Los monómeros V se seleccionan preferentemente del grupo Va) de los ácidos mono y di-carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, Vb) de los anhídridos de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturados, Vc) de las amidas de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturados y Vd) de los alquil(met)acrilatos hidroxi-, alcoxi-, carboxi-, amino-, epoxi-, sulfo-, silil- y halo-sustituídos.

5 Los monómeros V adecuados del grupo Va) son por ejemplo ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido itacónico.

Los monómeros V adecuados del grupo Vb) son por ejemplo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico y anhídrido del ácido crotonico.

10 Los monómeros V adecuados del grupo Vc) son por ejemplo N-etilo, N-propilo, N-terc-butil-, N,N-terc-butl-, N,N-dimetil-, N,N-dietil-, N-hidroxiometil-, N-hidroxietyl-, N-(3-metoxipropil)-, N-(butoxiometil)-, N-(isobutoxiometil)-, N-fenil-, N-difenilmetil-, N-(trifenilmetil)- y N-[3-(dimetilamino)propil]-(met)acrilamida.

15 Los monómeros V adecuados del grupo Vd) son por ejemplo 2-hidroxietyl-, 2-hidroxiopropil-, 3-hidroxiopropil-, 2-hidroxiobutil-, 5-hidroxiobutil-, hidroxietil-caprolacton-, 3-cloro-2-hidroxi-propil-, 2-metoxietil-, 2-etoxietil-, 2-butoxietyl-, di(etilenglicol)-metiléterc-, di(etilenglicol)-etiléterc-, di(etilenglicol)-2-etilhexiléterc-, tri(etilenglicol)-metiléterc-, etilenglicol-diclopenteniléterc-, etildiglicol-, etiltriglicol-, butildiglicol-, 2-carboxietil-, 2-(dimetilamino)etyl-, 2-(diethylamino)etyl-, 2-(diisopropilamino)etyl-, 2-(terc-butilamino)etyl-, 3-(dimetilamino)propil-, 2-[[[butilamino)carbonil]oxi]etyl-, glicidil-, 2-(metiltio)etyl-, 3-(trimetoxisilil)propil-, 2-(trimetilsililoxi)etyl-, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil-, trimetilsilil-, 2-cloretil-, 2,2,2-trifluoretill-, tetrahidrofurfuril- y 2-N-morfolinoetyl-(met)acrilato, así como 4-(met)acriloil-morfolina, mono-2-([met]acriloiloxi)etilsuccinato y mono-2-([met]acriloiloxi-etilmaleato.

En una forma de realización preferida, la fase del monómero para construir la fase polimérica A contiene:

- 20
- 75 a 85% en peso del monómero I
 - 5 a 10% en peso del monómero II
 - 3 a 6% en peso del monómero III, 4 a 6 % en peso de monómero VI
 - 3 a 5% en peso del monómero V.

25 En otras formas de realización, las relaciones en peso de la fase del monómero para la producción de la fase polimérica A son de

- 65 a 75 % en peso del monómero I
- 15 a 25% en peso del monómero II
- 3 a 6% en peso del monómero III
- 4 a 6% en peso del monómero V

30 En otras formas de realización, los contenidos preferidos de la fase del monómero para la producción de la fase polimérica A son de

- 85 a 92 % en peso del monómero I
- 3 a 6% en peso del monómero III
- 1 a 5% en peso del monómero IV
- 3 a 6% en peso del monómero V

35 En otras formas de realización, el contenido de la fase del monómero para la construcción de la fase polimérica A es de

- 85 a 92 % en peso del monómero I
- 3 a 7% en peso del monómero III
- 4 a 8% en peso del monómero V

40 En otras formas de realización, las composiciones preferidas de la fase del monómero para la producción de la fase polimérica A son de

- 85 a 94 % en peso del monómero I
- 3 a 8% en peso del monómero III
- 3 a 8% en peso del monómero V

45 Los ingredientes mencionados de la fase del monómero para la producción de la fase polimérica A suman juntos 100% en peso. En las formas de realización mencionadas fundamentalmente pueden estar incluidos otros ingredientes en la fase del monómero. Además de un iniciador de la polimerización estos pueden ser fundamentalmente también adiciones de otras sustancias. Preferentemente estos otros ingredientes se encuentran presentes en menos de 5% en peso, de manera más preferida en menos de 3% en peso, de manera todavía más

preferida en menos de 1% en peso o menos de 0,5% en peso.

En algunas formas de realización es necesaria la presencia de la fase polimérica B.

La producción de la fase polimérica A de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se efectúa mediante polimerización por radicales de la emulsión de aceite en agua.

5 Las partículas poliméricas en el intervalo de tamaño de 50 nm hasta aproximadamente 1 μm típicamente se produce por vía de polimerizaciones en emulsión de aceite en agua de una o varias etapas (ver por ejemplo C. S. Chem, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, Prog. Polym. Sci. 2006, 31, página 443-486). Para la mejor
10 diferenciación de la polimerización en miniemulsión de aceite en agua (polimerización en miniemulsión de aceite/agua) la polimerización en emulsión de aceite/agua se designa a continuación como polimerización en macroemulsión de aceite/agua. El punto de partida para la reacción de polimerización propiamente dicha es en este
15 aspecto una macroemulsión de aceite/agua, en la cual los monómeros que se deben polimerizar constituyen la fase oleosa. La macroemulsión de aceite/agua se produce convencionalmente mediante simple agitación mecánica en la presencia de un agente tensioactivo. Los diámetros de las gotitas de monómero son comparativamente grandes ($>> 1 \mu\text{m}$) y la distribución de tamaño amplia. Las gotitas de monómero no son el sitio principal de la polimerización. Más bien sirven como reserva de monómero desde la cual se le suministran a la fase acuosa las moléculas de monómero
20 al menos en parte solubles en agua. El agente tensioactivo se usa por lo general por arriba de la concentración micelar crítica (cmc). Si se excede esta concentración de agente tensioactivo, entonces se asocian varias moléculas de agente tensioactivo para formar micelas de forma esférica ($\leq 10 \text{ nm}$), en cuyo núcleo se pueden incorporar las moléculas de monómero. Los radicales iniciadores generados en la fase acuosa mediante iniciadores de polimerización solubles en agua pueden ahora iniciar la polimerización tanto en las gotitas de monómero como también en las micelas rellenas con moléculas de monómero. Debido al elevado de micelas en comparación con las gotitas de monómero la superficie total de las micelas es mayor por un múltiplo, de manera que un inicio de la polimerización es mucho más probable en las micelas (nucleación micelar).

25 Los polimerizados en macroemulsión de aceite/agua producidos industrialmente son por ejemplo modificadores de la resistencia a los impactos para masas moldeables de poli(met)acrilato. Estas partículas poliméricas de dos o tres fases con morfología de núcleo-envuelta o núcleo-envuelta-envuelta tienen un diámetro total en el intervalo de típicamente 100 a 300 nm (ver por ejemplo el documento EP 1 572 769). Sin embargo, este procedimiento es poco adecuado para la polimerización por radicales de monómeros extremadamente hidrófobos, como los monómeros I de acuerdo con la invención. Para una migración de los monómeros de las gotitas de monómero grandes a través de
30 la fase acuosa al sitio de la polimerización la solubilidad en agua de los monómeros I habitualmente no es suficiente. Unos pocos ejemplos demuestran que la difusión de los monómeros hidrófobos se puede favorecer mediante medios de transferencia de fase adecuados, como por ejemplo ciclodextrina (ver por ejemplo R. J. Leyrer, W. Mächtle, Macromol. Chem. Phys, 2000, 2001, página 1235-1243). Sin embargo, este método por lo general no es adecuado para las copolimerizaciones en las que la proporción en peso de los monómeros hidrófobos con relación a la masa total de monómeros es de 50% en peso o más. Además, se requieren cantidades comparativamente grandes de medios de transferencia de fase, lo cual ocasiona costos adicionales por el mayor uso de materiales, la separación y opcionalmente recuperación de estos aditivos.

35 Las partículas poliméricas estructuradas de monómeros hidrófobos en principio se pueden sintetizar mediante polimerización en suspensión. En virtud de que en este caso la polimerización por radicales es iniciada mediante iniciadores solubles en aceite, la formación de partículas tiene lugar casi exclusivamente en las gotitas de monómero y no en la fase acuosa. Pero con miras al uso de acuerdo con la invención los diámetros de partícula de los polimerizados en suspensión por lo general son sustancialmente demasiado grandes. En función de la conducción de la reacción se obtienen típicamente partículas poliméricas con diámetros entre 10 μm a 5 mm (ver por ejemplo Eduardo Vivaldo-Lima et al., An Updated Review on Suspension Polymerization, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, página 939-965).

40 Por este motivo se usa la técnica de miniemulsión para la construcción de la fase polimérica A de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención (ver por ejemplo F. J. Schorck, Y. Lud, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontéot, Adv. Polym. Sci. 2005, 175, página 129-255). La polimerización en miniemulsión de aceite/agua difiere con respecto a su ejecución de la clásica polimerización en macroemulsión de aceite/agua sustancialmente por dos particularidades:

- a) una etapa de homogenización, y
- b) opcionalmente por la adición de un coestabilizador ("ultra-hidrófoba").

45 En la etapa de homogenización se produce una miniemulsión de aceite/agua mediante la influencia de elevadas fuerzas de corte, por ejemplo, en la forma de ultrasonido. Esta consiste de gotitas cinéticamente estables, la mayoría de las veces en la escala nano a submicro y distribuidas estrechamente en su tamaño dentro de la fase acuosa. La elevada estabilidad de las miniemulsiones de aceite/agua en comparación con las macroemulsiones de aceite/agua resulta de la cooperación de un agente tensioactivo y un coestabilizador. En tanto que el agente tensioactivo estabiliza las gotitas contra la colisión y la coalescencia, el coestabilizador evita la llamada maduración Ostwald. Por

esto se entiende una migración de monómero de las gotitas pequeñas a las mayores a consecuencia de la elevada presión de Laplace en las gotitas pequeñas. El coestabilizador se encuentra disuelto y distribuido de manera homogénea en la fase de gotitas y tiene una muy baja solubilidad en agua, motivo por el cual frecuentemente también se designa como “ultra-hidrófobo”. Ya que el coestabilizador en virtud de su reducida solubilidad en agua no participa en una migración de monómero a través de la fase acuosa, debido a la maduración Ostwald resultaría un gradiente de concentración entre las gotitas de monómero. La formación de un gradiente de concentración es desfavorable desde el punto de vista termodinámico. Por este motivo no tiene prácticamente lugar una maduración Ostwald en la presencia del coestabilizador. Los coestabilizadores típicos son por ejemplo los alcanos de cadena larga, como n-hexadecano. Para la síntesis de la fase polimérica A de acuerdo con la invención habitualmente no se requiere un coestabilizador, ya que los monómeros I por lo general tienen una solubilidad en agua suficientemente baja y por consiguiente adoptan la función del coestabilizador. Se prefiere llevar a cabo el procedimiento sin la adición de un coestabilizador, en particular de 1-octadecano. A diferencia de la polimerización en macroemulsión de aceite/agua, el nucleado de las partículas tiene lugar en las gotitas de monómero. Esto permite un control muy bueno del tamaño de partícula en virtud de que se forma una partícula polimérica casi de cada gotita. El tamaño de gotita y con ello también tamaño de partícula se pueden ajustar por vía del tipo y la cantidad del agente tensioactivo. En el caso de usar agentes tensioactivos iónicos el diámetro de partícula se encuentra típicamente en 50 a 500 nm. Con los agentes tensioactivos no iónicos o mediante el uso de coloides protectores y/o sistemas Pickering también es posible ajustar diámetros mayores de aproximadamente 10 μm .

Para la producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se produce primero de manera sencilla, en sí conocida una macroemulsión de aceite/agua, al mezclar los monómeros respectivos necesarios para la construcción de la fase polimérica A para obtener una fase de monómero unitaria e introducirlos en una solución acuosa de agente tensioactivo, por ejemplo con agitación mecánica. En función del estado de agregación del monómero I utilizado o bien de la mezcla de dos o más monómeros I utilizados puede ser conveniente que la fase del monómero primero se caliente para que resulte una fase de monómero líquida unitaria. Entonces la temperatura se selecciona preferentemente solamente tan alta de manera que la fase de monómero es justamente fluida de manera unitaria. Por lo general esta temperatura se encuentra en el intervalo o apenas arriba de la temperatura de fusión del monómero I utilizado o bien de la mezcla de varios monómeros I. Convenientemente la solución acuosa de agente tensioactivo también se atempera previamente a esta temperatura para evitar una floculación del o de los monómeros I al reunir ambas fases. La solución acuosa de agente tensioactivo puede contener adicionalmente sustancias reguladoras como por ejemplo bicarbonato de sodio, las cuales configuran favorablemente el valor pH de la fase acuosa con miras a la posterior polimerización por radicales.

Como agentes tensioactivos entran en consideración en principio todos los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, que también son adecuados para la polimerización en macroemulsión de aceite/agua. Preferentemente se usan agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.

Los agentes tensioactivos aniónicos usuales son por ejemplo alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, disulfonatos de óxido de alquildifenilo, alquilsetionatos, alquilsulfosuccinatos, alquilcarboxilatos y alquilsulfatos con típicamente 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo. El ion contrario es habitualmente un catión alcalino (por lo general Na^+) o amonio (NH_4^+).

Los agentes tensioactivos no iónicos convencionales son por ejemplo los etoxilados de alcoholes grasos, alquilfenoles y ácidos grasos que típicamente tienen en cada caso 4 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo y un grado EO de 3 a 40.

El experto conoce otros agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos convencionales. Se describen por ejemplo en la enciclopedia Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Surfactants, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, DOI: 10.1002/14356007.a25_747.

La cantidad de agente tensioactivo se selecciona preferentemente de manera que no se excede sustancialmente la concentración de formación de micelas (cmc) crítica en la fase acuosa de la miniemulsión de aceite/agua finalmente resultante. Por lo general la cantidad de agente tensioactivo se encuentra en el intervalo de 0,1 a 5% en peso con relación a la cantidad de monómeros contenida en la miniemulsión de aceite/agua.

Para impedir una aglomeración, agregación, coagulación o floculación de las partículas primarias durante la polimerización puede ser conveniente que a la fase acuosa se le adicionen adicionalmente coloides protectores. Los coloides protectores posibles son compuestos solubles en agua de alto peso molecular como por ejemplo polivinilalcohol, polivinilpirrolidona y sus copolimerizados así como también derivados de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa e hidroxipropilcelulosa. El uso de polivinilalcohol es menos preferido.

Para llegar a la miniemulsión de aceite/agua que se requiere de acuerdo con la invención, la macroemulsión de aceite/agua se homogeniza mediante la introducción de elevadas fuerzas de corte. Una introducción de energía tan alta puede ser producida mediante máquinas de emulsionado como por ejemplo reactores de ultrasonido, homogenizadores de alta presión, sistemas de rotor-estator, mezcladores estáticos o combinaciones de estos con el incremento de la introducción de energía primero se reduce el tamaño de gotitas en la emulsión. La cantidad de energía se puede ajustar en este caso o bien por vía de la intensidad o la duración de la introducción de energía.

Para cada emulsión de una composición específica existe un valor umbral de introducción de energía óptima, que conduce a un tamaño de gotita mínimo. Al llegarse a este tamaño de gotita mínimo la energía introducida adicionalmente únicamente provoca una reducción adicional de la distribución de tamaños de gotita.

5 En el caso de la miniemulsión que se usa de acuerdo con la invención se trata de una emulsión de monómero sustancialmente acuosa estabilizada mediante sustancias con actividad tenso-activa con un tamaño de partícula de las gotitas emulsionadas de 10 nm a 600 nm, en particular de 40 nm a 450 nm, preferentemente de 50 nm a 400 nm.

La proporción de la fase de monómero A en la masa total de la miniemulsión de aceite/agua se encuentra entre 5 y 70% en peso, preferentemente entre 20 y 50% en peso o entre 20 y 40% en peso. Se prefiere que la proporción de la fase orgánica sea mayor que 15 o mayor que 20 o mayor que 25% en peso.

10 Para la construcción de la fase polimérica A entran en consideración como iniciadores de polimerización por radicales en principio todos los compuestos que están en condiciones de iniciar una polimerización por radicales. A diferencia de la polimerización en macroemulsión de aceite/agua también es posible usar iniciadores solubles en aceite además de los solubles en agua.

15 Los iniciadores de polimerización por radicales solubles en aceite que son adecuados son los compuestos peroxo y azo convencionales como por ejemplo dilauroilperóxido, dibenzoilperóxido, terc-amilperoxipivalato, terc-amilperoxi-2-etilhexanoato, 2,2'-azodi(isobutironitrilo) y 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo).

Los iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua que son adecuados son por ejemplo los peroxo disulfatos de amonio y álcali, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo y peróxido de hidrógeno.

20 Como iniciadores de la polimerización también es posible usar los llamados sistemas iniciadores redox. Como medio de oxidación para la polimerización iniciada por redox son adecuados por ejemplo los iniciadores de polimerización solubles en agua ya mencionados. Los agentes de reducción adecuados son por ejemplo ditionita de sodio, disulfito sódico, bisulfito sódico y ácido ascórbico. Adicionalmente es posible mejorar la efectividad de los sistemas iniciadores redox mediante la adición de sales metálicas como por ejemplo sales de hierro, opcionalmente también en combinación con formadores de complejos. Otros sistemas iniciadores redox usuales se describen por ejemplo en A.S. Sarac, Redox polymerization, Prog. Polym. Sci. 1999, 24, página 1149-1204.

25 En función del estado de agregación y el comportamiento de solubilidad del iniciador de polimerización por radicales, este se puede adicionar en sustancia, como solución, como suspensión o como emulsión.

Los iniciadores de polimerización solubles en agua preferentemente se adicionan a la miniemulsión de aceite/agua como solución acuosa solamente después de la etapa de homogenización. Mediante ello es posible minimizar el riesgo de una polimerización prematura, en particular durante la etapa de homogenización intensiva en energía.

30 Los iniciadores de polimerización solubles en aceite con una temperatura de descomposición suficientemente alta y buena solubilidad en la fase de monómero por lo general se pueden adicionar todavía antes de la producción de la macroemulsión de aceite/agua a la fase de monómero, y disolverse completamente en esta. Los iniciadores de polimerización solubles en aceite con baja temperatura de descomposición preferentemente se adicionan solo en un momento posterior, entonces preferentemente tras la etapa de homogenización como solución, suspensión o emulsión.

La adición de los iniciadores de polimerización se puede efectuar completa, en porciones o continua. Alternativamente también es posible que una parte del iniciador de polimerización se dosifique de una vez y la parte restante continuamente a lo largo de un período más prolongado o en porciones.

40 En algunos casos puede ser conveniente que se usen dos o más iniciadores de polimerización solubles en aceite y/o solubles en agua diferentes. Estos preferentemente tienen diferentes temperaturas de descomposición y se adicionan en momentos diferentes, antes de o bien durante la reacción de polimerización.

Habitualmente se usan de 0,1 a 5% en peso del iniciador de polimerización por radicales con relación a la cantidad de monómero a ser polimerizada.

45 La temperatura de polimerización se rige principalmente por la temperatura de descomposición en los iniciadores de polimerización por radicales utilizados. Las temperaturas de polimerización típicas se encuentran entre 20 y 100°C, en particular entre 50 y 95°C. En condiciones de presión incrementada es posible que la temperatura de polimerización también sea superior a 100°C. Habitualmente la polimerización se lleva a cabo a la presión normal.

50 Los tiempos de reacción para la formación de la fase polimérica A habitualmente son de entre 1 a 10 horas, la mayoría de las veces entre 1,5 a 4 horas.

Sobre la fase polimérica A producida mediante la polimerización en miniemulsión de aceite/agua es posible que en una etapa de síntesis adicional se injerte una segunda fase polimérica B que es diferente en su composición química a la fase polimérica A. Las condiciones de síntesis se seleccionan de manera que resultan partículas poliméricas con morfología de núcleo-envuelta. La fase polimérica A constituye entonces el núcleo interior y la fase polimérica B la

envuelta exterior.

Si es necesaria la fase polimérica B externa depende principalmente de la tolerabilidad entre la fase polimérica A y el plástico de la matriz. En el caso de una tolerabilidad deficiente las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se distribuyen solamente de manera insuficiente en el plástico de la matriz. Las partículas forman entonces frecuentemente mayores aglomerados o agregaciones, debido a lo cual se perjudican las propiedades de material y las propiedades ópticas del plástico de la matriz.

En el caso de una buena tolerabilidad entre la fase polimérica A y el plástico de la matriz preferentemente no se injerta otra fase polimérica B sobre la fase polimérica A. Esto tiene sustancialmente dos motivos: 1) Mediante la fase polimérica B disminuye la proporción en peso de la fase polimérica A en la masa total de partículas. Para obtener un plástico termotropo con propiedades de conmutación comparables es necesario en consecuencia aumentar la concentración de las partículas poliméricas en el plástico termotropo, en virtud de que solamente la fase polimérica A contribuye al efecto de conmutación termotropo. Eso aumenta el gasto de material, debido a lo cual por lo general se ocasionan costos adicionales. Además, es posible que una concentración de partículas más alta perjudique las propiedades de material del plástico de la matriz. 2) Una fase polimérica adicional puede disminuir la transparencia del plástico termotropo en el modo inactivo. En virtud de la diferente composición química también difieren los índices de refracción de la fase polimérica A y B, así como de la matriz al menos en forma insignificante.

Si sobre la fase polimérica A se injerta una segunda fase polimérica B, la proporción en peso de la fase polimérica B en la masa total de las partículas de acuerdo con la invención es de entre 5 y 90% en peso, preferentemente entre 10 y 50% en peso, en particular entre 15 y 35% en peso.

Para injertar la fase polimérica B, en la síntesis de la fase polimérica A se usan preferentemente monómeros III con dos dobles enlaces etilénicos no conjugados de reactividad diferente. En este tipo de agentes de reticulación de injerto un enlace doble polimerizable en forma radical (por ejemplo, de un grupo metacrilato) reacciona con una velocidad comparable a la del monómero I. El segundo doble enlace (por ejemplo, de un grupo alilo) se polimeriza con una velocidad notablemente inferior, de manera que al final de la polimerización se conservan sin cambio algunos de estos dobles enlaces. De esta manera es posible un reticulado de injerto entre dos fases poliméricas.

Como monómeros III con actividad de injerto son adecuados en particular los ésteres de alilo, metalilo y crotilo de ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados, preferentemente alil(met)acrilato y dialilmaleato.

La fase polimérica B de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención está constituida en 0 a 100% en peso de uno o varios monómeros VI del grupo de los alquil-C1-C10-(met)acrilatos, en 0 a 100% en peso de uno o varios monómeros VII (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados y en 0 a 50% en peso de uno o varios otros monómeros VIII monoetilénicamente insaturados.

La elección de los monómeros o bien la elección de las proporciones en peso de los monómeros VI a VIII se efectúa preferentemente de manera que los índices de refracción de la fase polimérica B en el intervalo de temperatura del modo inactivo coinciden muy bien con aquellos de la fase polimérica A y del respectivo plástico de la matriz. Idealmente, la fase polimérica B y el plástico de la matriz tienen la misma composición de monómeros. Entonces la fase polimérica B y el plástico de la matriz se deben considerar como una fase, de manera que solamente existe una superficie limítrofe de fases entre el núcleo de partícula (fase polimérica A) y la envuelta de partícula (fase polimérica B). Mediante la adaptación óptima de los índices de refracción de ambas fases es posible obtener así una transparencia o bien una lucidez en el intervalo de temperatura del modo inactivo que corresponde aproximadamente a la del plástico de la matriz puro.

Los monómeros VI preferidos para la construcción de la fase polimérica B son metil-, etil-, n-propil-, isopropil-, n-butil-, sec-butil-, isobutil-, terc-butil-, n-hexil-, n-octil-, 2-etilhexil-, n-decil-, isodecil-, ciclohexil-, 4-terc-butilciclohexil-, isobornil- y dihidrodiciclopentadienil-(met)acrilato.

Como monómeros VII entran en consideración los monómeros IV ya mencionados.

Como monómeros VIII entran en consideración los monómeros V ya mencionados.

En una forma de realización preferida para las masas moldeables de poli(met)acrilato la fase polimérica B se construye mediante copolimerización de 80 a 99,99% en peso de metilmetacrilato y de 0,01 a 20% en peso de un alquil-C1-C8-acrilato (monómeros VI).

Para la construcción de la fase polimérica B los monómeros necesarios se adicionan a la dispersión acuosa de la fase polimérica A tras la terminación de la polimerización de la fase polimérica A. Los monómeros se adicionan preferentemente en condiciones de que se evita la formación de nuevas partículas y que la fase polimérica B que se produce en esta etapa de polimerización se deposita como envuelta alrededor de la fase polimérica A. Preferentemente los monómeros se adicionan de acuerdo con su consumo.

Preferentemente, los monómeros que se requieren para la construcción de la fase polimérica B se adicionan como

- 5 macroemulsión de aceite/agua a la dispersión acuosa de la fase polimérica A. Para la producción de la macroemulsión de aceite/agua los monómeros se mezclan con una solución acuosa de agente tensioactivo, por ejemplo mediante simple agitación mecánica. La solución acuosa de agente tensioactivo puede contener adicionalmente sustancias reguladoras para configurar favorablemente el valor pH de la fase acuosa con miras a una polimerización por radicales.
- Como agentes tensioactivos entran en consideración en principio todos los agentes tensioactivos ya mencionados. Preferentemente se usan agentes tensioactivos idénticos para ambas etapas de polimerización (fase polimérica A y fase polimérica B).
- 10 La cantidad de agente tensioactivo en la macroemulsión de aceite/agua requerida para la construcción de la fase polimérica B preferentemente se selecciona de manera que no se excede la concentración micelar crítica (cmc) del agente tensioactivo en la fase acuosa que contiene la fase polimérica A para minimizar el riesgo de una nueva formación de partículas. Por lo general la cantidad de agente tensioactivo se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2% en peso con relación a la cantidad de monómeros que contiene la macroemulsión de aceite/agua.
- 15 Para la construcción de la fase polimérica B se usan preferentemente iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua. Los iniciadores adecuados son los ya mencionados iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua.
- 20 La adición de los iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua se puede efectuar de golpe o a lo largo de un período más prolongado durante la polimerización de la fase polimérica B. Alternativamente también es posible que una parte del iniciador de la polimerización se dosifique de una vez y la parte restante a lo largo de un período más prolongado. Preferentemente el iniciador de polimerización por radicales soluble en agua se dosifica continuamente con la macroemulsión de aceite/agua, ya sea en común o por vía de un conducto de afluencia separado.
- Habitualmente se usan 0,01 a 1% en peso de iniciador de polimerización por radicales con relación a la cantidad de monómero a ser polimerizada.
- 25 Si en la primera etapa de polimerización para la construcción de la fase polimérica A ya se usan iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua, los cuales durante la segunda etapa de polimerización todavía están disponibles en una cantidad suficiente para la construcción de la fase polimérica B, frecuentemente es posible prescindir de una nueva adición de iniciadores de polimerización solubles en agua.
- 30 La proporción de la fase de monómero B en la masa total en la macroemulsión de aceite/agua a ser dosificada es de entre 10 y 80% en peso, preferentemente entre 25 y 70% en peso, en particular entre 35 y 60% en peso.
- Los tiempos de reacción para la construcción de la fase polimérica B tras la adición completa de los monómeros son habitualmente de entre 0,25 a 8 horas, la mayoría de las veces entre 0,5 a 4 horas.
- 35 A continuación de la reacción de polimerización por radicales propiamente dicha frecuentemente es conveniente liberar considerablemente la dispersión de partículas resultante de los monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto se puede efectuar por ejemplo mediante destilación con vapor de agua o mediante separación con un gas inerte. Además, el contenido de monómero residual también se puede reducir mediante post-polimerización por radicales, la cual por ejemplo se puede iniciar mediante la adición de los sistemas iniciadores redox ya mencionados. Otros métodos adecuados se describen por ejemplo en P. H. H. Araujo et al., Techniques for Reducing Residual Monomer Content in Polymers: A Review, Polymer Engineering and Science, julio 2002, 42 (7),
- 40 página 1442-1468.
- Opcionalmente es posible que durante la polimerización de la respectiva fase polimérica se adicione 0 a 2% en peso de un regulador del peso molecular. Entonces el regulador de peso molecular es componente de la respectiva fase polimérica. Los reguladores de peso molecular limitan la longitud de la cadena polimérica. De esta manera es posible adaptar el peso molecular de la fase polimérica a aquel de la fase siguiente o bien al del plástico de la matriz.
- 45 Como reguladores de peso molecular son adecuados por ejemplo los alcan-C1-C8-tioles, como 2-etilhexan-, 1-dodecan- y 1-octadecan-tiol.
- Las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se generan tras la terminación de la polimerización en la forma de una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de típicamente 20 a 50% en peso. Las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se pueden obtener de la dispersión acuosa por ejemplo mediante secado
- 50 por aspersión. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que no se separan los adyuvantes de la polimerización solubles en agua.
- Por este motivo, en una forma de realización preferida del procedimiento, las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se obtienen mediante una secuencia de precipitación/coagulación, filtración, lavado y secado. Dado que en virtud del reducido tamaño de las partículas primarias de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención
- 55 por lo general resulta muy onerosa en tiempo una filtración directa de la dispersión, las partículas primarias se

precipitan/coagulan antes de la filtración. Para este propósito se conocen una serie de diferentes procedimientos. Así es posible coagular las dispersiones por ejemplo mediante la adición de electrolitos fuertes. En la coagulación por sal por lo general se usan sales que contienen cationes polivalentes como por ejemplo Ca^{2+} , Mg^{2+} o Al^{3+} . Además, se conocen métodos que inician una coagulación de dispersiones poliméricas sin la adición de sales, por ejemplo el uso de elevadas fuerzas de corte (precipitación por corte) o congelación (coagulación por congelación).

En otra forma de realización preferida para aislar las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se utilizan procedimientos de extrusión especiales, en los cuales la coagulación, la deshidratación y el desgasificado con una extrusora de tornillo se efectúan en una sola etapa de trabajo (ver por ejemplo DE 2917321). En este caso se separa la fase acuosa sin dejar cantidades residuales perjudiciales de los componentes no volátiles solubles en agua. Se obtiene el polimerizado como cuerda continua fundida que a continuación se puede granular. Estos procedimientos ofrecen además la posibilidad de mezclar el polimerizado directamente con una composición moldeable como plástico de matriz, mediante lo cual se excluye otra etapa de trabajo.

Los diámetros de partícula primaria medios de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención se seleccionan entre 50 nm y 10 μm , preferentemente entre 100 y 2000 nm, de manera particularmente preferida entre 200 y 1000 nm. Los diámetros de partícula en este intervalo de tamaño se determinan por ejemplo mediante refracción láser, como diámetro de partícula primaria medio se indica el valor d_{50} . d_{50} significa entonces que 50% en peso de las partículas es menor y 50% en peso de las partículas es mayor que el valor indicado. Partícula primaria significa que antes de la medición del tamaño se rompen las aglomeraciones/adhesiones de las partículas unas con otras.

Las partículas poliméricas de acuerdo con la invención pueden contener además 0 a 10% en peso de nanopartículas inorgánicas. Las nanopartículas particularmente adecuadas son silicatos y óxidos de los elementos Al, Si, Zr, Hf, Ti, Zn, Pb y sus posibles óxidos mixtos. Preferentemente el tamaño de partícula de estas nanopartículas inorgánicas se encuentra en intervalo de 5 a 50 nm. Mediante esta dotación se observa en las partículas poliméricas de acuerdo con la invención una estabilidad a la temperatura ampliada.

También es objeto de la invención un plástico que con relación a su peso total contiene

- A) 1 a 80% en peso de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención,
- B) 20 a 99% en peso de una matriz que consta de
 - i) 50 a 100% en peso de al menos un plástico de matriz transparente o translúcido, y
 - ii) 0 a 50% en peso de otros aditivos.

Un plástico de este tipo es entonces un plástico o composición moldeable termotropa que varía de manera reversible la translucidez con el cambio de temperatura.

Los materiales de matriz particularmente adecuado son polímeros de plástico como poli(met)acrilatos, policarbonatos, poliolefinas, poliestirenos y mezclas de estos. Los ejemplos de sustancias adecuadas son homo- y copolímeros estándar de polietileno (por ejemplo PE-LD, PE-HD), derivados reticulados de polietileno (por ejemplo PE-X), copolímeros de etileno (PE-U LD, PE-VLD, EVA, EVOH, EBA, EEA K, EMA, EAMA, COC, EIM), polipropilenos (PP), poliestirenos (PS), copolimerizados de poliestireno (por ejemplo ABS, SAN), polivinilcloruros (PVC), polivinilbutiratos (PVB), poliamidas transparentes (PA), policarbonatos (PC) y complejos PC transparentes, tereftalato de polietileno (PET) y complejos PET transparentes, naftalato de polietileno (PEN), poliarilsulfonas (PSU), poliétersulfonas (PES), derivados de celulosa transparentes (CA, CAB, CAP), así como preferentemente homo- y copolímeros de polimetacrilato o bien las modificaciones resistentes a los impactos (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI).

Como plástico de matriz son adecuadas las masas moldeables transparentes o translúcidas convencionales como las que se pueden usar para el procesamiento termoplástico. Se seleccionan del grupo de los homo- y copolímeros estándar de polietileno (por ejemplo PE-LD, PE-HD) de los copolímeros de etileno (PE-U LD, PE-VLD, EVA, EVOH, EBA, EEA K, EMA, EAMA, COC, EIM), de los polipropilenos (PP), de los polímeros de estireno (PS, ABS, SAN), de los polivinilcloruros (PVC), de los homo- y copolímeros de polimetacrilato o bien las modificaciones resistentes a los impactos (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI), de las poliamidas (PA), de los policarbonatos (PC) y complejos PC, de los poliésteres del ácido tereftálico (PET, PBT) y complejos, de las poliarilsulfonas (PSU), de las poliétersulfonas (PES) y de los derivados de celulosa (CA, CAB, CAP).

Las masas moldeables transparentes o translúcidas particularmente adecuadas de estos grupos son polimetilmetacrilato (PMMA), variantes resistentes a los impactos de PMMA (PMMA-HI), copolimerizados de metilmetacrilato (AMMA), polimetacrilmetilimida (PMMI), poliamidas transparentes (PA) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos o diaminas alifáticas y acíclicas ramificadas, poliamidas transparentes (PA) a base de diácido dodecánico y una diamina cicloalifática, policarbonato (PC) a base de bisfenol A, polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS), polivinilbutiral (PVB) y poliuretano termoplástico (TPU).

Para determinar la transparencia del material de matriz se recurre al procedimiento de medición descrito en los

ejemplos.

De manera particularmente sencilla el plástico termotropo se puede producir al mezclar las partículas poliméricas de acuerdo con la invención con la composición moldeable de plástico de matriz y opcionalmente otros aditivos mediante combinación, por ejemplo en una extrusora o amasadora.

- 5 La masa termotropa que resulta de esto se puede moldear con los procedimientos usuales para el moldeo de termoplásticos, como por ejemplo extrusión, calandrado, moldeo por extrusión-soplado, fundición inyectada, estampado inyectado, moldeo por fundición inyectada y soplado y prensado para obtener cualesquiera cuerpos moldeados como por ejemplo placas macizas, losas nervadas, placas corrugadas, películas, barras, tubos o similares.
- 10 Además de las masas moldeables termoplásticas también entran en consideración otros plásticos transparentes o translúcidos como plástico de matriz. Entre estos se cuentan en particular masas moldeables endurecibles así como resinas de fusión y laminación endurecibles. En ambos casos se trata de resinas reactivas que se endurecen mediante la adición de agentes de fraguado químicos, mediante rayos UV o de electrones o mediante temperaturas más elevadas. Las resinas reactivas adecuadas para la producción de plásticos termotropos son en particular
- 15 resinas de formaldehído transparentes o translúcidas, resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, resinas de silicona, resinas de dialilftalato y dialildiglicolcarbonato.

Para la producción de PMMA termotropo es posible usar, además del procesamiento termoplástico con masas moldeables de PMMA (vidrio acrílico XT), también el llamado procedimiento de colada (vidrio acrílico GS) (DE 639 095, ver también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Polymethacrylates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, DOI: 10-1002/14356007.a21_473.pub2). El procedimiento de colada tiene importancia en particular si se exigen productos con elevada calidad óptica, superficie similar a vidrio luna y gran espesor. Como

20 etapa preliminar para vidrio acrílico GS termotropo se usa preferentemente una mezcla de PMMA, metilmetacrilato (MMA), las partículas poliméricas de acuerdo con la invención, un iniciador de polimerización térmico y opcionalmente otros aditivos como comonomeros (reticuladores), estabilizadores, etc. La polimerización típicamente

25 tiene lugar en una cámara plana hermetizada que está constituida de dos placas de vidrio con superficie impecable y un espaciador. Para la polimerización la cámara plana llena se calienta en posición horizontal o vertical durante varias horas con un programa de temperatura en el intervalo de 20 a 60°C adaptado al volumen. La polimerización final tiene lugar a temperaturas de 110 a 130°C. Alternativamente también es posible producir vidrio acrílico termotropo mediante un procedimiento de colada continua, como el procedimiento de prensado en banda doble (US

30 3,376,371).

Fundamentalmente la composición moldeable termotropa puede contener otros ingredientes, por ejemplo lubricantes, agentes antibloque, agentes de desmoldeo, estabilizadores (antioxidantes, agentes de protección

35 contra la luz, agentes de protección térmica), agentes antiestáticos, agentes ignífugos, colorantes, agentes modificadores de la resistencia a los impactos, ablandadores, agentes promotores de la adhesión, materiales de relleno, agentes de refuerzo, fermentadores, etc. y mezclas de estos.

La composición moldeable se puede producir de manera particularmente sencilla al mezclar las partículas de acuerdo con la invención con la matriz mediante combinación, por ejemplo, en una extrusora o amasadora.

Naturalmente que los plásticos termotropos de acuerdo con la invención también se pueden usar para la producción de materiales compuestos. Para este propósito el plástico termotropo se une con otros materiales como vidrio,

40 plástico, madera, metal y similares, de manera que se obtienen materiales compuestos como por ejemplo películas de varias capas, vidrios compuestos, vidrios revestidos con una película de adhesión termotropa o un barniz termotropo. Para este propósito es posible usar los procedimientos convencionales en función del plástico de la matriz, como por ejemplo coextrusión, fundición inyectada de varios componentes, encolado, laminado, colada, rociado, raspado, inmersión y similares.

45 La composición moldeable de acuerdo con la invención se puede usar para la producción de productos acabados, por ejemplo, mediante extrusión o fundición inyectada, para obtener cuerpos moldeados como placas macizas, losas nervadas, placas corrugadas, películas, tubos o similares.

Los cuerpos moldeados que se obtienen con ella son adecuados por ejemplo como protección contra sobrecalentamiento y antideslumbrante en jardines bajo techo, invernaderos, en estacionamientos para autos o

50 también en el en cristallado de edificios.

Los plásticos termotropos y los cuerpos moldeados o partes de plástico termotropos que se producen con ellos son adecuados por ejemplo para en cristallados de edificios, vehículos, jardines bajo techo, invernaderos; para fachadas de vidrio, elementos de fachadas de vidrio y fachadas tipo cortina; para vidrio antisolar y vidrio antisolar polarizado; para vidrio aislante, vidrio de protección térmica y placas aislantes, para vidrio compuesto, vidrio compuesto de

55 seguridad y de protección contra el ruido; para estacionamientos de coches, en cristallados de balcones, cubiertas de terrazas, invernáculos, en cristallados de balnearios bajo techo y sus techos; para en cristallados de techos, plafones y tragaluces; para en cristallados industriales; para elementos de estructuras luminosas, cúpulas de luz, bandas de luz y bóvedas de cañón; para cristal de construcción perfilado, vidrios de entretechos y paneles; para el aislamiento

térmico transparente; como cubiertas para colectores solares y módulos fotovoltaicos; para películas y lacas protectoras contra el sol; para películas agrarias y de invernaderos; como película para laminar, para por ejemplo vidrio compuesto; para encristalados de interiores, paredes divisorias, divisores de espacios, cabinas de ducha, puertas de vidrio y puertas corredizas de vidrio; para vidrio decorativo; para cubiertas de luminarias, para pantallas de lámparas, reflectores y conductores de luz; para lentes ópticas y cristales de gafas y sus revestimientos; para la publicidad luminosa y anuncios luminosos; para señales de tráfico y de advertencia y para embalajes.

La figura 1 muestra una toma de microscopio electrónico de barrido de polimerizado seco coagulado del ejemplo 1. El diámetro de partícula primaria medio d_{50} del polimerizado se encuentra en el intervalo de 100 a 400 nm.

La figura 2 muestra dos disposiciones de medición a las que se recurrió para la caracterización óptica de las muestras.

La figura 3 muestra los espectros de la transmisión normal-hemisférica mediante el ejemplo 9.

La figura 4 muestra los valores de transmisión calculados a partir de los espectros de transmisión de la transmisión visible normal-normal ($T_{vis,nn}$) frente a la temperatura.

La invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

15 **Ejemplo 1 - Producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención**

Para el ejemplo 1 se produjeron partículas poliméricas de acuerdo con la invención que se pueden usar como aditivo termotropo para polimetilmetacrilato (PMMA) como plástico de matriz. Son adecuadas tanto para el procesamiento termoplástico con masas moldeables de PMMA comerciales (vidrio acrílico XT, ejemplos 6 y 7) como también para la producción de cuerpos vaciados de PMMA (vidrio acrílico GS, ejemplos 8 y 9). Las partículas poliméricas de dos fases de acuerdo con la invención están constituidas de las fases poliméricas A y B en la proporción en peso de A/B = 75/25% en peso (con relación a las cantidades de monómeros utilizadas). Las partículas poliméricas de acuerdo con la invención que solamente están constituidas de una fase polimérica A por lo general no son adecuadas para un procesamiento termoplástico con masas moldeables de PMMA. En virtud de la tolerabilidad la mayoría de las veces insuficiente de la fase polimérica A con masas moldeables de PMMA, los cuerpos moldeados correspondientes frecuentemente muestran turbiedades, faltas de homogeneidad y considerables aglomeraciones de partículas como tipos de daño.

La formulación de monómeros de ambas fases poliméricas se indica en las tablas 1 y 2. La formulación de la fase polimérica A se seleccionó de manera que los cuerpos moldeados o bien cuerpos vaciados termotropos de PMMA asociados cambian de manera reversible su translucidez principalmente en el intervalo de temperatura de 30 a 40°C. Muy en general es válido que para una temperatura de conmutación de 30 a 40°C solamente entran en consideración aquellos monómeros I o mezclas de dos o más monómeros I cuyos homo y copolímeros tienen una temperatura de transición de fase T_m = por arriba de la temperatura de conmutación, en virtud de que mediante la copolimerización con otros monómeros de los grupos II a V se reduce la T_m . Por este motivo para la fase polimérica A se seleccionó ODA como monómero I. La temperatura de transición de fase del homopolímero p(ODA) se encuentra con $T_m \approx 50^\circ\text{C}$ (ver K.A. O'Leary, D. R. Paul, Physical properties of poly(n-alkyl acrylate) copolymers, Part 1. Crystalline/crystalline combinations, Polymer 2006, 47, página 1226-1244) aproximadamente 10 a 20 K por arriba de la temperatura de transición de fase que se requiere para una temperatura de conmutación de 30 a 40°C. Por este motivo la temperatura de transición de fase de la fase polimérica A se reduce mediante copolimerización con BA (monómero II). En este aspecto hay que observar que también los demás monómeros III a V contribuyen a la reducción de la T_m . Para el reticulado por injerto de ambas fases poliméricas A y B se incorporó ALMA (monómero III) en la polimerización. Para obtener cuerpos moldeados de PMMA y cuerpos vaciados de PMMA con elevada transparencia en el intervalo de temperatura del modo inactivo se igualó el índice de refracción de la fase polimérica A a la de la matriz PMMA ($n_D^{20} = 1,49$) mediante copolimerización con estireno (monómero IV). Como quinto componente de la fase polimérica A se incorporó HEMA (monómero V) en la polimerización. Mediante esto fue posible mejorar las propiedades de producción y procesamiento de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención.

Para la fase polimérica B se seleccionó una formulación que corresponde típicamente a la de las masas moldeables de PMMA comerciales. Esto mejora por una parte la tolerabilidad de las partículas de acuerdo con la invención con la matriz de PMMA; por otra parte, resulta así posible alcanzar una coincidencia óptima de los índices de refracción de la fase polimérica B y el plástico de la matriz, lo cual mejora definitivamente la transparencia en el modo inactivo. Para la producción de masas moldeables de PMMA comerciales se usan además de MMA como monómero principal la mayoría de las veces pequeñas cantidades de acrilatos como comonómeros (por ejemplo, EA), que le proporcionan a la composición moldeable una facilidad de procesamiento y una mayor termo-estabilidad.

Materiales de partida

Tabla 1: Fase de monómero A para la construcción de la fase polimérica A.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
ODA	48,00	80,0	I
BA	4,20	7,0	II
ALMA	2,40	4,0	III
Estireno	3,00	5,0	IV
HEMA	2,40	4,0	V

1: Con relación a la fase polimérica A

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

Para la polimerización por radicales de la fase de monómero A se utilizaron 0,60 g de LPO como iniciador de la polimerización soluble en aceite.

- 5 La fase acuosa A asociada se compone de 0,30 g de SDS, 0,075 g de NaHCO₃ y 140 g de agua destilada.

Tabla 2: Fase de monómero B para la construcción de la fase polimérica B.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
MMA	19,20	96	VI
EA	0,80	4	VI

1: Con relación a la fase polimérica B

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

La fase acuosa B asociada se compone de 0,020 g de SDS, 0,010 g de NaHCO₃, 0,020 g de NaPDS y 20 g de agua destilada.

Aparatos utilizados

- 10 Homogenización ultrasónica: Reactor de ultrasonido HIELSCHER UP2005 con sonotrodo S14 y los ajustes amplitud 100% y ciclo 1.

Bomba dosificadora: Impulsor de bomba HEIDOLPH PD 5101, cabeza de bomba SP QUICK D 1,6, manguera TYGON 2001-5 0,8/1,6, dosificación en etapa 10.

- 15 Filtración al vacío: Filtro MACHERY-NAGEL MN 640 W (rapidez media, 150 mm de diámetro), frita de plástico (150 mm de diámetro), botella de succión de 100 ml, bomba de membrana.

Ejecución

- Se preparó una fase acuosa A temperada a 35°C. El monómero I se fundió completamente a 60°C en un armario de secado de aire circulante. Los monómeros II a V se sometieron a temperado preliminar en un baño de agua (35°C) y se reunieron con el monómero fluido I con agitación magnética. La fase de monómero A resultante se siguió temperando todavía 15 minutos a 35°C agitando continuamente. Inmediatamente después de la reunión de la fase de monómero A y la fase acuosa A se adicionó el iniciador soluble en aceite a la fase de monómero A y se disolvió completamente con agitación magnética. Las fases reunidas se dispersaron en forma preliminar a 35°C agitando intensamente 10 minutos con un agitador magnético para obtener una macroemulsión de aceite/agua. A continuación, la macroemulsión de aceite/agua se homogenizó 30 minutos con ultrasonido para obtener una miniemulsión de aceite/agua. Durante el tratamiento ultrasónico se enfrió con un baño de agua (25°C) y se controló la temperatura interna. Adicionalmente la emulsión se agitó con un agitador magnético para garantizar una distribución de temperatura considerablemente uniforme. Durante el tratamiento ultrasónico la temperatura interior se encontró en el intervalo de 30 a 45°C. Después del tratamiento ultrasónico la miniemulsión de aceite/agua se transfirió a un recipiente de polimerización previamente temperado a 35°C. Como recipiente de polimerización se usó un matraz de tres bocas de 500 ml con enfriador de reflujo, afluencia de gas protector y agitador KPG. El número de revoluciones del agitador KPG se ajustó en 300 rpm con un agitador electrónico. Para calentar el recipiente de polimerización se usó un baño de aceite temperado con placa agitadora de calentamiento. Para una distribución de temperatura uniforme en el baño de aceite se agitó en forma magnética. La miniemulsión de aceite/agua se desgasificó a 35°C de temperatura del baño de aceite y con agitación durante 15 minutos en el flujo de gas de protección (argón). El flujo de gas protector se redujo y la miniemulsión se calentó a 85°C. A continuación, se polimerizó todavía durante 120 minutos a 180°C y número de revoluciones constante. Durante el tiempo de polimerización de dos horas de la fase polimérica A se produjo la macroemulsión de aceite/agua para la fase polimérica B. Para este propósito de monómero B se reunió con la fase acuosa B y se agitó intensamente 30 minutos con un agitador magnético. Después de transcurrido el tiempo de polimerización de dos horas en la fase polimérica A, la macroemulsión de aceite/agua resultante se adicionó por goteo durante un período de 45 minutos

5 con una bomba dosificadora a 85°C. Tras la adición completa se siguió agitando todavía 120 minutos a 85°C y número de revoluciones constante. A continuación, se retiró el baño de aceite y la dispersión de partículas se coaguló. Para este propósito la dispersión todavía caliente se transfirió a una copa y bajo agitación intensa con un agitador magnético se mezcló con 150 ml de una solución de sulfato de magnesio al 0,5% en peso. El coagulado se filtró en condiciones de vacío. El residuo de filtro remanente se lavó otras cinco veces con respectivamente 250 ml de agua para eliminar de la manera más completa posible todos los adyuvantes de polimerización solubles en agua. El polimerizado húmedo se secó debajo del extractor hasta la constancia de masa. Se obtuvieron 73,4 g de un sólido incoloro.

Análisis de las partículas

10 El polimerizado seco del ejemplo 1 se caracterizó mediante calorimetría diferencial dinámica en un PEKIN ELMER DSC 4000. En el intervalo de temperatura de -20 a 120°C y con un régimen de calentamiento o bien enfriamiento de 10 k/min se registraron dos curvas de calentamiento y una curva de enfriamiento (secuencia: curva de calentamiento 1, curva de enfriamiento 1, curva de calentamiento 2). Para la evaluación se recurrió a la curva de enfriamiento 1 y la curva de calentamiento 2. Se encuentra una transición de fase de primer orden. Curva de enfriamiento 1:
 15 Temperatura inicial = 34,4°C, temperatura pico = 30,3°C, Delta H = -39,2 l/g; curva de calentamiento 2: temperatura inicial = 30,7°C, temperatura pico = 39,0°C, Delta H = 39,4 l/g.

La figura 1 muestra una toma de microscopio electrónico del polimerizado seco coagulado del ejemplo 1. El diámetro de partícula primaria medio d50 del polimerizado se encuentra en el intervalo de 100 a 400 nm.

20 En los siguientes ejemplos 2 a 5 se documenta la producción de otras partículas poliméricas de acuerdo con la invención con diferente temperatura de transición de fase.

Ejemplo 2 - Producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención

Materiales de partida

Tabla 3: Fase de monómero A para la construcción de la fase polimérica A.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
DCA	42,00	70,0	I
BA	12,60	21,0	II
ALMA	2,40	4,0	III
HEMA	3,00	5,0	V

1: Con relación a la fase polimérica A
 2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

25 Para la polimerización por radicales de la fase de monómero A se utilizaron 0,30 g de AIBN como iniciador de la polimerización soluble en aceite.

La fase acuosa A asociada se compone de 0,30 g de SDS, 0,075 g de NaHCO₃ y 140 g de agua destilada.

Tabla 4: Fase de monómero B para la construcción de la fase polimérica B.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
MMA	19,00	95	VI
EA	0,00	5	VI

1: Con relación a la fase polimérica B
 2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

La fase acuosa B asociada se compone de 0,020 g de SDS, 0,010 g de NaHCO₃, 0,020 g de NaPDS y 20 g de agua destilada.

30 **Ejecución**

La ejecución se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con las siguientes modificaciones:

El monómero I se fundió completamente a 80°C en un armario de secado de aire circulante.

35 La fase acuosa A, la fase de monómero A, así como la macroemulsión de aceite/agua producida de las dos fases se temperaron a 45°C. Durante el tratamiento ultrasónico la emulsión se enfrió con un baño de agua (35°C). La temperatura interior se encontró durante esto en el intervalo de 40 a 55°C. Tras el tratamiento ultrasónico la miniemulsión de aceite/agua se transfirió a un recipiente de polimerización previamente temperado a 45°C.

El iniciador de polimerización AIBN necesario para la construcción de la fase polimérica A se le adicionó a la miniemulsión de aceite/agua a 45°C solamente después del tratamiento ultrasónico.

Se obtuvieron 71,9 g de un sólido incoloro.

Análisis de las partículas

- 5 El análisis de las partículas se efectuó mediante DSC de manera análoga al ejemplo 1. Para la evaluación se recurrió a la curva de calentamiento 2. Se encuentra una transición de fase de primer orden. Curva de calentamiento 2: Temperatura inicial = 46,5°C, temperatura pico = 52,8°C, Delta H = 47,5 l/g.

Ejemplo 3 - Producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención

Materiales de partida

- 10 Tabla 5: Fase de monómero A para la construcción de la fase polimérica A.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
ODA	27.00	45.0	I
HDA	27.00	45.0	II
ALMA	2.40	4.0	III
BzMA	1.20	2.0	IV
HPA	2.40	4.0	V

1: Con relación a la fase polimérica A

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

Para la polimerización por radicales de la fase de monómero A se utilizaron 0,60 g de LPO como iniciador de la polimerización soluble en aceite.

La fase acuosa A asociada se compone de 0,30 g de SDS, 0,075 g de NaHCO₃ y 140 g de agua destilada.

Tabla 6: Fase de monómero B para la construcción de la fase polimérica B.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
MMA	19,20	96	VI
EA	0,80	4	VI

1: Con relación a la fase polimérica B

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

- 15 La fase acuosa B asociada se compone de 0,020 g de SDS, 0,010 g de NaHCO₃, 0,020 g de NaPDS y 20 g de agua destilada.

Ejecución

La ejecución se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con las siguientes modificaciones:

Ambos monómeros I se fundieron juntos completamente en un armario de secado de aire circulante a 60°C.

- 20 Tras la polimerización la dispersión de partículas se coaguló mediante congelación. Para este propósito la dispersión de partículas se almacenó durante 24 horas en un armario de refrigeración a -18°C. Después de descongelar el coagulado se filtró, lavó y secó de manera análoga al ejemplo 1.

Se obtuvieron 75,2 g de un sólido incoloro.

Análisis de las partículas

- 25 El análisis de las partículas se efectuó mediante DSC de manera análoga al ejemplo 1. Para la evaluación se recurrió a la curva de calentamiento 2. Se encuentra una transición de fase de primer orden. Curva de calentamiento 2: Temperatura inicial = 30,9°C, temperatura pico = 37,3°C, Delta H = 48,7 l/g.

Ejemplo 4 - Producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención

Materiales de partida

Tabla 7: Fase de monómero A para la construcción de la fase polimérica A.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
DCA	54,00	90,0	I
ALMA	2,40	4,0	III
HPA	3,60	6,0	V

1: Con relación a la fase polimérica A

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

Para la polimerización por radicales de la fase de monómero A se utilizaron 0,60 g de BPO (75%, en agua) como iniciador de la polimerización soluble en aceite.

- 5 La fase acuosa A asociada se compone de 0,30 g de SDS, 0,075 g de NaHCO₃ y 140 g de agua destilada.

Tabla 8: Fase de monómero B para la construcción de la fase polimérica B.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
MMA	12,30	82	VI
Estireno	2,70	18	VII

1: Con relación a la fase polimérica B

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

La fase acuosa B asociada se compone de 0,015 g de SDS, 0,0075 g de NaHCO₃, 0,015 g de NaPDS y 15 g de agua destilada.

- 10 En consecuencia, la relación en peso de las fases poliméricas A y B es A/B = 80/20% en peso (con relación a la cantidad de monómeros usada)

Ejecución

La ejecución se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con las siguientes modificaciones:

El monómero I se fundió completamente a 80°C en un armario de secado de aire circulante.

- 15 La fase acuosa A, la fase de monómero A así como la macroemulsión de aceite/agua producida de estas se calentaron a 50°C. Durante el tratamiento ultrasónico la emulsión se enfrió con un baño de agua (40°C). La temperatura interior se encontró durante esto en el intervalo de 40 a 60°C. Tras el tratamiento ultrasónico la miniemulsión de aceite/agua se transfirió a un recipiente de polimerización previamente templado a 50°C.

El iniciador de polimerización BPO necesario para la construcción de la fase polimérica A se le adicionó a la miniemulsión de aceite/agua a 50°C solamente después del tratamiento ultrasónico.

- 20 La macroemulsión de aceite/agua de la fase de monómero B se adicionó por goteo durante un intervalo de tiempo de 35 minutos.

Se obtuvieron 67,9 g de un sólido incoloro.

Análisis de las partículas

- 25 El análisis de las partículas se efectuó mediante DSC de manera análoga al ejemplo 1. Para la evaluación se recurrió a la curva de calentamiento 2. Se encuentra una transición de fase de primer orden. Curva de calentamiento 2: Temperatura inicial = 58,8°C, temperatura pico = 63,7°C, Delta H = 67,8 J/g.

Ejemplo 5 - Producción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención

Materiales de partida

Tabla 9: Fase de monómero A para la construcción de la fase polimérica A.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
DCA	33,00	55,0	I
ODA	22,20	37,0	I
ALMA	2,40	4,0	III
HPA	2,40	4,0	V

1: Con relación a la fase polimérica A

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

Para la polimerización por radicales de la fase de monómero A se utilizaron 0,30 g de AIBN como iniciador de la polimerización soluble en aceite.

- 5 La fase acuosa A asociada se compone de 0,30 g de SDS, 0,075 g de NaHCO₃ y 140 g de agua destilada.

Tabla 10: Fase de monómero B para la construcción de la fase polimérica B.

Sustancia	Masa [g]	Proporción [% en peso] ¹	Monómero ²
MMA	19,60	98	VI
BA	0,40	2	VI

1: Con relación a la fase polimérica B

2: De acuerdo con la clasificación de acuerdo con la invención

La fase acuosa B asociada se compone de 0,020 g de SDS, 0,010 g de NaHCO₃, 0,020 g de NaPDS y 20 g de agua destilada.

Ejecución

- 10 La ejecución se efectuó de manera análoga al ejemplo 1 con las siguientes modificaciones:
Ambos monómeros I se fundieron juntos completamente a 80°C en un armario de secado de aire circulante.

- 15 La fase acuosa A, la fase de monómero A, así como la macroemulsión de aceite/agua producida de estas se calentaron a 50°C. Durante el tratamiento ultrasónico la emulsión se enfrió con un baño de agua (40°C). La temperatura interior se encontró durante esto en el intervalo de 40 a 60°C. Tras el tratamiento ultrasónico la miniemulsión de aceite/agua se transfirió a un recipiente de polimerización previamente templado a 50°C.

El iniciador de polimerización AIBN necesario para la construcción de la fase polimérica A se le adicionó a la miniemulsión de aceite/agua a 50°C solamente después del tratamiento ultrasónico.

Se obtuvieron 76,1 g de un sólido incoloro.

Análisis de las partículas

- 20 El análisis de las partículas se efectuó mediante DSC de manera análoga al ejemplo 1. Para la evaluación se recurrió a la curva de calentamiento 2. Se encuentra una transición de fase de primer orden. Curva de calentamiento 2: Temperatura inicial = 48,3°C, temperatura pico = 52,8°C, Delta H = 57,1 l/g.

Ejemplo 6 - Composición moldeable termotropa de PMMA y cuerpo moldeado

- 25 Para la producción de una composición moldeable termotropa de acuerdo con la invención las partículas poliméricas del ejemplo 1 se mezclaron en fusión a temperaturas de entre 220 y 250°C con una composición moldeable de PMMA modificada con relación a la resistencia al impacto (LUCITE DIAKON CLH952 y IM 9386 en la proporción de 60 a 40% en peso). Para la mezcla en fusión se utilizó una extrusora de doble tornillo de 10 zonas (COPERION ZSK 18). La cuerda complejada caliente de la composición moldeable termotropa de PMMA tiene una intensa turbiedad blanquecina al abandonar la boquilla del extrusor. Después de enfriarse a temperatura ambiente se aclara de manera notablemente visible. La cuerda complejada fría se pelletizó a continuación.

- 30

El compuesto pelletizado se siguió procesando a continuación en una máquina automática de fundición inyectada (ENGEL VIKTORY 200/50 Focus) a temperaturas de 240 a 260°C para obtener placas macizas de la dimensión 60 x 60 x 2 mm.

Ejemplo 7 - Composición moldeable termotropa de PMMA y cuerpo moldeado

Para la producción de una composición moldeable termotropa de acuerdo con la invención se mezclaron en fusión partículas poliméricas de composición idéntica con la composición moldeable de PMMA modificada con respecto a la resistencia al impacto PLEXIGLAS zk4HC (EVONIK) a temperaturas de 210 a 250°C. Para la mezcla en fusión se utilizó una complejadora de mesa de doble tornillo con juego de tornillos de rotación sincrónica (COLLIN ZK 25 T, TEACHLINE). Después del enfriamiento a temperatura ambiente la cuerda complejada se peletizó.

El complejo peletizado se siguió procesando con una prensa de plancha de laboratorio (COLLIN P 200 M) para obtener una placa maciza de la dimensión 50 x 50 x 4 mm. El peletizado se distribuyó entre dos películas de protección Kapton en la abertura de un marco de prensa y a continuación se comprimió entre dos planchas de latón cromadas y pulidas a brillo de espejo a una temperatura de 220°C y una presión de 200 bar.

10 **Ejemplo 8 - Placa maciza termotropa de PMMA de acuerdo con el procedimiento de colada**

Para la producción de una placa maciza de PMMA colada de acuerdo con la invención (vidrio acrílico GS) con propiedades termotropas se usó el procedimiento industrial de cámara plana en una configuración simplificada. Para la polimerización a escala de laboratorio sirvió una cámara sencilla que está constituida de dos cristales de vidrio flotado (100 x 100 x mm), un cordón de PVC de 3 mm de grueso como espaciador y 4 pinzas rebatibles. Como etapa previa de PMMA se utilizó un prepolímero de 10% en peso de la composición moldeable PLEXIGLAS 7N y 90% en peso del monómero MMA. Una mezcla de 15% en peso de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención y 85% en peso de prepolímero se mezclaron 60 minutos con un agitador magnético a elevado número de revoluciones para obtener una dispersión partículas/prepolímero homogénea. A continuación, se adicionaron con agitación 0,2% en peso (con relación al total de la masa de la dispersión de partículas/prepolímero) del iniciador de polimerización LPO. Se siguió agitando otros 10 minutos. La dispersión de partículas/prepolímero térmicamente endurecible que resultó se cargó en la cámara y para la polimerización se calentó 16 horas en posición vertical a 58°C en un armario de secado de aire circulante. La polimerización final se efectuó a 110°C durante 2 horas. A continuación, la placa maciza termotropa de PMMA se aisló de la cámara. Tiene un grosor de capa de 2,9 mm.

Ejemplo 9 - Placa maciza termotropa de PMMA de acuerdo con el procedimiento de colada

25 Se procedió de manera análoga al ejemplo 8, pero sin embargo como espaciador para la cámara se usó un cordón de PVC con un diámetro de 5 mm. El grosor de capa de la placa maciza de PMMA termotropa producida de esta manera es de 4,6 mm.

Caracterización óptica de los ejemplos 6 a 9

30 El cuerpo moldeable de PMMA de fundición inyectada (ejemplo 6), el cuerpo moldeado de PMMA prensado (ejemplo 7) y las dos placas macizas de PMMA coladas (ejemplos 8 y 9) se caracterizaron mediante mediciones de la transmisión en función de la temperatura en el intervalo de longitud de onda del espectro solar (280 - 2500 nm). La figura 2 muestra las dos disposiciones de medición a las que se recurrió para la caracterización óptica de las muestras. En ambos casos el rayo incidente incide ortogonal sobre los cuerpos de prueba. Si ahora la proporción de radiación dirigida se detecta en el ángulo de reflexión de 90° se habla de una transmisión normal-normal (T_{nn}). A diferencia de esto, en una medición de transmisión normal-hemisférica (T_{nh}) se detecta además de la proporción dirigida también toda la radiación (difusa) dispersa hacia adelante. Por consiguiente, la transmisión normal-hemisférica indica la transmisión total del cuerpo de prueba.

40 Todas las mediciones de transmisión se efectuaron con un espectrofotómetro de dos rayos de la firma JASCO (V-670). Para las mediciones normal-hemisféricas se utilizó una esfera de Ulbricht de 60 mm con sujetador de pruebas sólidas de la firma JASCO.

Los cuerpos de prueba se temperaron al menos 20 minutos a la temperatura respectiva en un sujetador de pruebas termoestabilizable. El modo inactivo se midió a 25°C, el modo activo a 85°C.

45 De los espectros medidos se calcularon teniendo en cuenta la distribución espectral de la luz visible (vis) y la radiación solar (sol) los valores de transmisión T_{vis} y T_{sol} porcentuales integrados (conforme a DIN EN 410: Determinación de las magnitudes características técnicas luminosas y físicas de radiación de encristalados, estándar europeo EN 410, versión alemana, Comité Europeo para estandarización, Bruselas, 1998).

Sobre la base de las siguientes magnitudes características de la transmisión de radiación se efectuó una determinación de las propiedades de conmutación termotropa de las pruebas:

50 $T_{vis_{nn}}$, $T_{vis_{nh}}$ = grado de transmisión normal-normal (nn) y normal-hemisférico (nh) porcentual en el intervalo de longitudes de ondas visibles (380 - 780 nm) teniendo en cuenta los espectros del grado de sensibilidad a la claridad y de los espectros relativos normados de la distribución de radiación de la carta de luz normalizada D65.

$T_{sol_{nh}}$ = grado de transmisión normal-hemisférico (nh) porcentual en el intervalo de longitudes de onda solares (300 - 2500 nm) teniendo en cuenta la distribución espectral relativa normada de la radiación normal.

ΔT_{abs} = diferencia absoluta del respectivo grado de transmisión entre modo inactivo y activo calculada de acuerdo

con $\Delta T_{abs} = T(OFF) - T(ON)$.

ΔT_{rel} = diferencia relativa del respectivo grado de transmisión calculada de acuerdo con $\Delta T_{rel} = 100 - [T(ON)/T(OFF)*100]$. ΔT_{rel} indica con esto la variación de transmisión porcentual con relación a T(OFF).

Tabla 11: Pruebas para la caracterización óptica

Ejemplo	Método	Contenido ¹	Grosor de capa
6	Complexión y fundición inyectada	20% en peso	2.0 mm
7	Complexión y prensado	20% en peso	4.0 mm
8	Proceso de colada	15% en peso	2.9 mm
9	Proceso de colada	15% en peso	4.6 mm

1: Proporción de las partículas poliméricas de acuerdo con la invención en la masa total de la prueba sobre la base de las partes en peso utilizadas

5 Tabla 12: Resultados de las mediciones de transmisión normal-hemisférica a 25°C (OFF) y a 85°C (ON).

Ej.	Tvis _{nh} (OFF)	Tvis _{nh} (ON)	$\Delta Tvis_{nh}$ (abs)	$\Delta Tvis_{nh}$ (rel)	Tsol _{nh} (OFF)	Tsol _{nh} (ON)	$\Delta Tsol_{nh}$ (abs)	$\Delta Tsol_{nh}$ (rel)
6	82%	56%	26%	32%	79%	59%	20%	25%
7	82%	39%	43%	52%	74%	40%	34%	46%
8	89%	60%	29%	33%	85%	64%	21%	25%
9	85%	42%	43%	51%	81%	49%	32%	40%

10 Los cuerpos de prueba de los ejemplos 6 a 9 tienen en el modo inactivo (OFF-modus) una elevada transmisión de luz (Tvis_{nh}(OFF) = 82 a 89%). La transmisión solar solamente es insignificamente más baja (Tsol_{nh}(OFF) = 74 a 85%). Mediante el aumento de la temperatura se reduce la transmisión visible $\Delta Tvis_{nh}$ entre 26 y 43%, la transmisión solar Tsol_{nh} entre 20 y 34%. Las variaciones relativas con relación a la transmisión en el modo inactivo son de entre 32 y 52% en el intervalo de longitudes de onda visibles y entre 25 y 46% en el intervalo de ondas solares.

La figura 3 muestra los espectros pertinentes de la transmisión normal-hemisférica mediante el ejemplo 9.

15 En complemento a las mediciones de la transmisión normal-hemisférica, el cuerpo moldeado de PMMA prensado del ejemplo 7 se caracterizó mediante mediciones en función de la temperatura de la transmisión normal-normal. El cuerpo de prueba se calentó en un sujetador de pruebas termoestabilizable directamente en el paso de rayos del espectrómetro paso a paso de 20 a 85°C. En las temperaturas 20, 22,5, 25, 27,5, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 50, y 85°C se registraron espectros de transmisión en el intervalo de longitudes de onda 280 - 2500 nm. El tiempo de temperado fue de entre 15 y 60 minutos. En la figura 4 se anotaron los valores de transmisión de la transmisión visible normal normal (Tvis_{nn}) calculados de los espectros de transmisión contra la temperatura. En el intervalo de temperatura del modo inactivo (20 a 30°C) Tvis_{nn} es casi constante. A partir de una temperatura de prueba de aproximadamente 30°C inicia la conmutación termotropa. En el intervalo de temperatura de 30 a 40°C la transmisión se reduce entonces de manera importante por más de 75%. Por arriba de 40°C (modo activo) disminuye Tvis_{nn} solo insignificamente.

25 Este ejemplo demuestra que la mayor reducción de transmisión de las partículas de acuerdo con la invención se observa en el intervalo de la temperatura de transición de fase T_m de la fase polimérica A. El enturbiamiento tiene lugar en una ventana de temperatura comparativamente angosta paralela a la temperatura de la prueba. Los tiempos de conmutación son cortos. Al enfriarse, la prueba vuelve al estado transparente original. La aclaración tiene lugar ligeramente retardada a temperaturas insignificamente más bajas.

Abreviaturas utilizadas

- 30 AIBN azo-bis-(isobutironitrilo)
- ALMA alilmetacrilato
- BA n-butilacrilato
- BPO dibenzoilperóxido
- BzMA bencilmetacrilato
- 35 DCA n-docosanilacrilato

	EA	etilacrilato
	HDA	n-hexadecilacrilato
	HEMA	2-hidroxietilmetacrilato
	HPA	hidroxipropilacrilato (mezcla de isómeros)
5	LPO	dilaurilperóxido
	MMA	metilmetacrilato
	NaHCO ₃	bicarbonato de sodio
	NaPDS	peroxodisulfato de sodio
	ODA	n-octadecilacrilato
10	SDS	dodecilsulfato de sodio

REIVINDICACIONES

1. Partícula polimérica con un diámetro de partícula primaria medio de entre 50 nm y 10 μm que contiene con respecto al peso total:

- 5 A. 10 a 100 % en peso de una fase polimérica A, que se obtiene mediante copolimerización por radicales de una miniemulsión de aceite en agua con una mezcla de monómeros como fase oleosa que contiene
- i) 30 a 99,9 % en peso de uno o varios monómeros I monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48,
 ii) 0 a 60 % en peso de uno o varios monómeros II monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C₁-C₁₁ y/o de i-alquilo-C3-C46,
 10 iii) 0,1 a 20 % en peso de uno o varios monómeros III con al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados,
 iv) 0 a 69,9 % en peso de uno o varios monómeros IV (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,
 v) 0 a 40 % en peso de uno o varios otros monómeros V monoetilénicamente insaturados;
 y
- 15 B. 0 a 90 % en peso de una fase polimérica B, que se obtiene mediante subsiguiente copolimerización por radicales por injerto en la presencia de la fase polimérica A de una mezcla de monómeros obtenida de acuerdo con la etapa A) que contiene
- i) 0 a 100 % en peso de uno o varios monómeros VI del grupo de los alquil-C₁-C₁₀-(met)acrilatos,
 ii) 0 a 100 % en peso de uno o varios monómeros VII (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,
 20 iii) 0 a 50 % en peso de uno o varios otros monómeros VIII monoetilénicamente insaturados,

en la que los porcentajes en peso de las mezclas de monómeros usadas en las respectivas etapas se suman para obtener el 100 % en peso, en la que cuando está presente una fase polimérica B, la fase poliméricas A forma un núcleo interno y la fase polimérica B forma una cubierta exterior.

25 2. Partícula polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas poliméricas muestran una transición de fase de primer orden en el intervalo de temperatura de -20 a 150 °C.

3. Partícula polimérica de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque**

- i. los monómeros I se seleccionan del grupo Ia) de los ésteres de ácidos carboxílicos-C3-C4 α , β -etilénicamente insaturados y n-alcanoles-C12-C48, Ib) de los mono- y dialquilésteres de ácidos dicarboxílicos-C4-C6 α , β -etilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48 como radical de éster, y Ic) de los alil y vinilésteres de ácidos n-alcanocarboxílicos C13-C49,
 30 ii. los monómeros II se seleccionan del grupo IIa) de los ésteres de ácidos carboxílicos-C3-C4 α , β -etilénicamente insaturados y n-alcanoles-C1-C11 o i-alcanoles-C3-C46, IIb) de los mono y diésteres de ácidos dicarboxílicos-C4-C6 α , β -etilénicamente insaturados y n-alcanoles-C1-C11 y/o i-alcanoles-C3-C48 y IIc) de los alil y vinilésteres de ácidos n-alcanocarboxílicos C2-C12 y ácidos i-alcanocarboxílicos C4-C49,
 35 iii. la proporción de la fase polimérica B en la masa total de partículas es del 0 % en peso y los monómeros III se seleccionan del grupo IIIa) de los ésteres de ácido (met)acrilato de alcoholes polivalentes, IIIb) los vinil y alil éteres de alcoholes polivalentes y IIIc) de los compuestos (hetero)cíclicos y (hetero)aromáticos bi o polisustituidos con alilo, vinilo o (met)acrilato,
 40 iv. la proporción de la fase polimérica B en la masa total de partículas es superior al 0 % en peso y los monómeros III se seleccionan del grupo de los alil-, metalil- y crotilésteres de ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados,
 v. los monómeros IV se seleccionan del grupo IVa) de los vinil(hetero)aromáticos y IVb) de los (met)acrilatos (hetero)aromáticos,
 45 vi. los monómeros V se seleccionan del grupo Va) de los ácidos mono y di-carboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, Vb) de los anhídridos de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturados, Vc) de las amidas de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturados y Vd) de los alquil(met)acrilatos hidroxi-, alcoxi-, carboxi-, amino-, epoxi-, sulfo-, silil- y halosustituidos así como (met)acrilatos heterocíclicos,
 50 vii. los monómeros VII se seleccionan del grupo IVa) de los vinil(hetero)aromáticos y IVb) de los (met)acrilatos (hetero)aromáticos,
 55 viii. los monómeros VIII se seleccionan del grupo Va) de los ácidos mono y di-carboxílicos α , β -etilénicamente insaturados, Vb) de los anhídridos de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturados, Vc) de las amidas de ácido carboxílico α , β -etilénicamente insaturados y Vd) de los alquil(met)acrilatos hidroxi-, alcoxi-, carboxi-, amino-, epoxi-, sulfo-, silil- y halosustituidos, así como (met)acrilatos heterocíclicos,
 ix. la fase polimérica B se construye mediante copolimerización de 80 a 99,99 % en peso de metilmetacrilato y de 0,01 a 20 % en peso de un alquil-C1-C8-acrilato,
 x. la proporción en peso de la fase polimérica B en la masa total de partículas es de entre 5 y 90 % en peso, preferentemente de entre 10 y 50 % en peso, en particular de entre 15 y 35 % en peso,
 xi. las partículas poliméricas contienen 0 a 10 % en peso de partículas inorgánicas del grupo de los silicatos u

óxidos de los elementos Al, Si, Zr, Hf, Ti, Zn, Pb y sus posibles óxidos mixtos, y/o

xii. la respectiva fase polimérica contiene 0 a 2 % en peso de un regulador del peso molecular que se selecciona del grupo de los alcan-C1-C18-tioles.

5 4. Procedimiento para la producción de partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

A. se prepara una fase acuosa A de agua y agente tensioactivo,

B. se añade 10 a 100 % en peso de una fase de monómero A que contiene

i) 30 a 99,9 % en peso de uno o varios monómeros I monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C12-C48,

10 ii) 0 a 60 % en peso de uno o varios monómeros II monoetilénicamente insaturados con al menos una cadena lateral de n-alquilo-C1-C11 y/o de i-alquilo-C3-C48,

iii) 0,1 a 20 % en peso de uno o varios monómeros III con al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados,

15 iv) 0 a 69,9 % en peso de uno o varios monómeros IV (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,

v) 0 a 40 % en peso de uno o varios otros monómeros V monoetilénicamente insaturados,

y primero se dispersan previamente con agitación para obtener una macroemulsión de aceite/agua, a continuación se homogenizan para obtener una miniemulsión de aceite/agua y finalmente se polimerizan hasta una transformación de al menos 90 % en peso con relación a la masa total de los monómeros I, II, III, IV y V,

20 C. se añade 0 a 90 % en peso de una fase de monómero B que contiene

i) 0 a 100 % en peso de uno o varios monómeros VI del grupo de los alquil-C1-C10-(met)acrilatos,

ii) 0 a 100 % en peso de uno o varios monómeros VII (hetero)aromáticos monoetilénicamente insaturados,

iii) 0 a 50 % en peso de uno o varios otros monómeros VIII monoetilénicamente insaturados,

25 se polimeriza hasta una transformación de al menos 90 % en peso con relación a la masa total de los monómeros VI, VII y VIII y se aísla el polimerizado resultante de la fase acuosa, sumándose los porcentajes en peso indicados de las fases de monómero A y B para dar 100 % en peso, **caracterizado porque** para la etapa de homogenización para la formación de la miniemulsión de aceite/agua que contiene la fase de monómero A y la fase acuosa A se usan reactores ultrasónicos, homogenizadores de alta presión, sistemas de rotor-estator, sistemas con mezcladores estáticos o combinaciones de estos.

30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la fase de monómero B se añade en condiciones tales que se evita la formación de nuevas partículas y la fase polimérica B que se produce en esta etapa de polimerización se deposita como envuelta alrededor de la fase polimérica A que resulta en la primera etapa de polimerización de la fase de monómero A.

6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado porque**

35 i. la fase de monómero B se añade como macroemulsión de aceite/agua en función de su consumo,

ii. para la polimerización de la fase de monómero A se usan uno o varios iniciadores de polimerización por radicales solubles en aceite y/o solubles en agua,

40 iii. para la polimerización de la fase de monómero A se usa 0,1 a 5 % en peso de iniciador de polimerización por radicales con relación a la cantidad de monómero a ser polimerizada,

iv. para la polimerización de la fase de monómero B se usan uno o varios iniciadores de polimerización por radicales solubles en agua,

v. para la polimerización de la fase de monómero B se usa 0,01 a 1 % en peso de iniciador de polimerización por radicales con relación a la cantidad de monómero a ser polimerizada,

45 vi. la temperatura de polimerización para la respectiva etapa de polimerización se encuentra entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 50 y 95 °C, en particular entre 60 y 90 °C,

vii. se usan agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos,

viii. la cantidad de agente tensioactivo se selecciona de manera que no se excede la concentración micelar crítica (cmc) del agente tensioactivo en la fase acuosa de la miniemulsión de aceite/agua que contiene la fase de monómero A,

50 ix. el valor pH de la fase acuosa A se configura favorable para la polimerización por radicales mediante la adición de sustancias reguladoras, como por ejemplo bicarbonato de sodio,

x. la fase de monómero A y la fase acuosa A antes de unirse para formar una macroemulsión de aceite/agua se atemperan a una temperatura de entre 25 y 100 °C, preferentemente de entre 30 y 60 °C, y/o

55 xi. el contenido de sólidos de la dispersión acuosa obtenida tras la terminación de la polimerización es de 10 a 70 % en peso, preferentemente de 20 a 60 % en peso, en particular de 30 a 50 % en peso.

7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque**

i. las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, después de terminada la

polimerización, se obtienen mediante una secuencia de precipitación o coagulación, filtración, lavado y secado de la fase acuosa,

ii. las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, después de terminada la polimerización, se precipitan o coagulan mediante la adición de sales que contienen cationes polivalentes como por ejemplo Ca^{2+} , Mg^{2+} o Al^{3+} ,

iii. las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, después de terminada la polimerización, se coagulan mediante congelación a temperaturas de entre 0 y $-40\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de -10 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$,

iv. las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, después de terminada la polimerización, se obtienen de la fase acuosa mediante coagulación, deshidratación y desgasificado con una extrusora de tornillo, y/o

v. las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, después de terminada la polimerización, se coagulan, deshidratan, desgasifican y se mezclan con una composición moldeable de plástico de matriz con una extrusora de tornillo en una sola etapa de procedimiento.

8. Plástico, **caracterizado porque** con relación a su peso total contiene

- a. 1 a 80 % en peso de partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3,
- b. 20 a 99 % en peso de una matriz que consta de

- i) 50 a 100 % en peso de al menos un plástico de matriz, y

- ii) 0 a 50 % en peso de otros aditivos, como por ejemplo lubricantes, agentes antibloqueo, agentes de desmoldeo, agentes de dispersión, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, colorantes, agentes modificadores de la resistencia a los impactos, plastificantes, agentes promotores de la adhesión, cargas, agentes de refuerzo, fermentadores y estabilizadores, como antioxidantes, agentes de protección contra la luz, agentes de protección térmica.

9. Plástico de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** moldeado en una placa o una película de plástico con un espesor de capa de 2 mm en el intervalo de temperatura de -20 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ muestra una variación del grado de transmisión de luz total de acuerdo con DIN EN 410 de al menos 5 % con relación al grado de transmisión de luz total máximo de la placa o la película de plástico.

10. Plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado porque** como plástico de matriz se usa una composición moldeable termoplástica del grupo de los homo y copolímeros estándar de polietileno, (por ejemplo PE-LD, PE-HD), de los copolímeros de etileno (PE-ULD, PE-VLD, EVA, EVOH, EBA, EEAK, EMA, EAMA, COC, EIM), de los polipropilenos (PP), de los polímeros de estireno (PS, ABS, SAN), de los polivinilcloruros (PVC), de los polivinilbutiratos (PVB), de los poliuretanos termoplásticos (TPU), de los homo- y copolímeros de polimetacrilato o bien las modificaciones resistentes a los impactos (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI), de las poliamidas (PA), de los policarbonatos (PC) y complejos PC, de los poliésteres del ácido tereftálico (PET, PBT) y sus complejos, de las poliarilsulfonas (PSU), de las poliétersulfonas (PES) y de los derivados de celulosa (CA, CAB, CAP), en particular

porque como plástico de matriz se usa una composición moldeable termoplástica del grupo de polimetilmetacrilato (PMMA), variantes resistentes a los impactos de PMMA (PMMMA-HI), copolimerizados de metilmetacrilato (AMMA), polimetacrilmetilimida (PMMI), poliamidas transparentes (PA) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos o diaminas alifáticas o acíclicas ramificadas, poliamidas transparentes (PA) a base de diácido dodecánico y una amina cicloalifática, policarbonato (PC) a base de bisfenol A, tereftalato de polietileno (PET), poliestireno (PS), polivinilbutiral (PVB) y poliuretano termoplástico (TPU).

11. Plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado porque** como fase preliminar para el plástico de matriz se usan masas moldeables endurecibles y resinas fusibles y de laminación endurecibles, tales como resinas de formaldehído transparentes o translúcidas, resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxídicas, resinas de silicona, resinas de dialilftalato y dialildiglicolcarbonato, y/o porque como fase preliminar para el plástico de matriz se usan mezclas de prepolímeros endurecibles térmicamente de polimetilmetacrilato (PMMA), metilmetacrilato (MMA), al menos un iniciador de polimerización por radicales y dado el caso comonomeros (de reticulación).

12. Procedimiento para la producción del plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 se mezclan con la matriz mediante combinación, en particular en una extrusora o una amasadora.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 10 a continuación se moldea mediante procedimientos adecuados como por ejemplo extrusión, calandrado, moldeo por extrusión-soplado, fundición inyectada, estampado inyectado, moldeo por fundición inyectada y soplado y prensado, para obtener cuerpos moldeados como placas macizas, losas nervadas, placas corrugadas, películas, barras, tubos u otros cuerpos moldeados, y/o a continuación se une con otros materiales como vidrio, plástico, madera, metal y similares, por ejemplo mediante coextrusión, fundición inyectada de varios componentes, encolado, laminado, colada, rociado,

raspado, inmersión y similares.

14. Procedimiento para producir el plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8, 9 y 11, **caracterizado porque** las partículas poliméricas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 se mezclan con la fase previa endurecible del plástico de matriz y se endurecen para obtener piezas de plástico, como por ejemplo placas, películas y similares, o para obtener materiales compuestos, como por ejemplo vidrios compuestos.

15. Uso del plástico de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 8 a 11 para la producción de cuerpos moldeados y piezas de plástico, como placas macizas, losas nervadas, placas corrugadas, películas, barras, tubos o similares, en particular para encristalados de edificios, vehículos, invernáculos, invernaderos; para fachadas de vidrio, elementos de fachadas de vidrio y fachadas tipo cortina; para vidrio antisolar y vidrio antisolar polarizado; para vidrio aislante, vidrio de protección térmica y placas aislantes; para vidrio compuesto, vidrio compuesto de seguridad y de protección contra el ruido; para estacionamientos de coches, encristalados de balcones, cubiertas de terrazas, casetas acristaladas, encristalados de piscinas bajo techo y sus techos; para encristalados de techos, plafones y tragaluces; para encristalados industriales; para elementos de estructuras luminosas, cúpulas de luz, bandas de luz y bóvedas de cañón; para cristal de construcción perfilado, vidrios de entretechos y paneles; para el aislamiento térmico transparente; como cubiertas para colectores solares y módulos fotovoltaicos; para películas y lacas protectoras contra el sol; para películas agrarias y de invernaderos; como película para laminar, para por ejemplo vidrio compuesto; para encristalados de interiores, paredes divisorias, divisores de espacios, cabinas de ducha, puertas de vidrio y puertas corredizas de vidrio; para vidrio decorativo; para cubiertas de luminarias, para pantallas de lámparas, reflectores y conductores de luz; para lentes ópticas y cristales de gafas o sus revestimientos; para la publicidad luminosa y anuncios luminosos; para señales de tráfico y de advertencia y para embalajes.

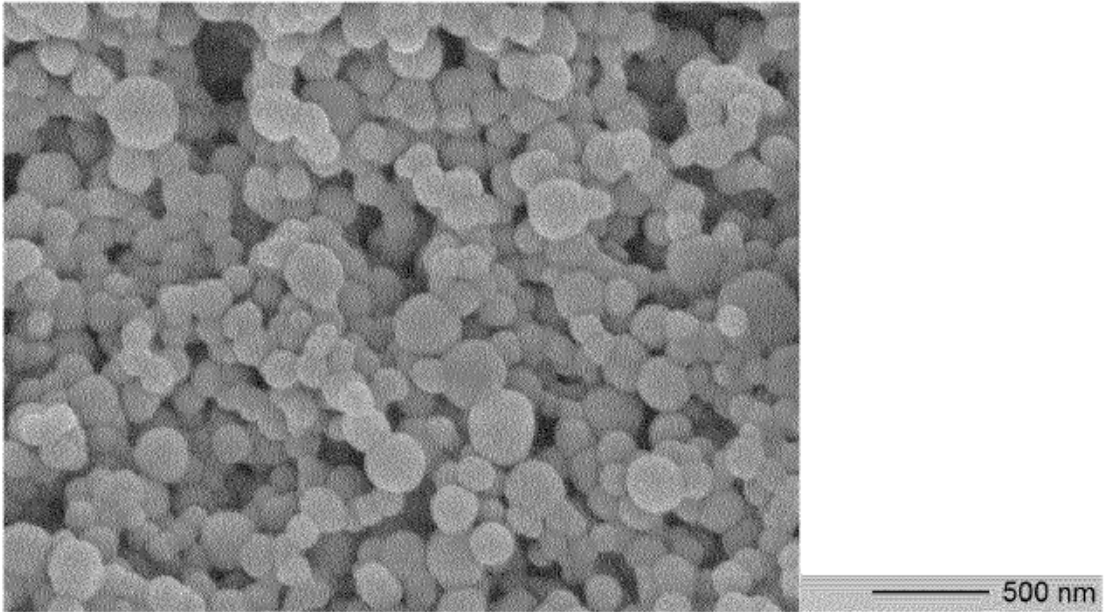


Figura 1

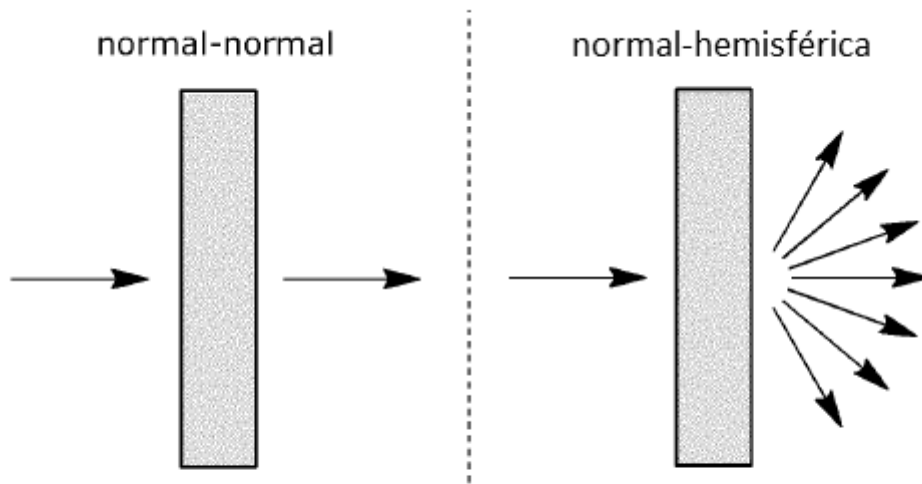


Figura 2

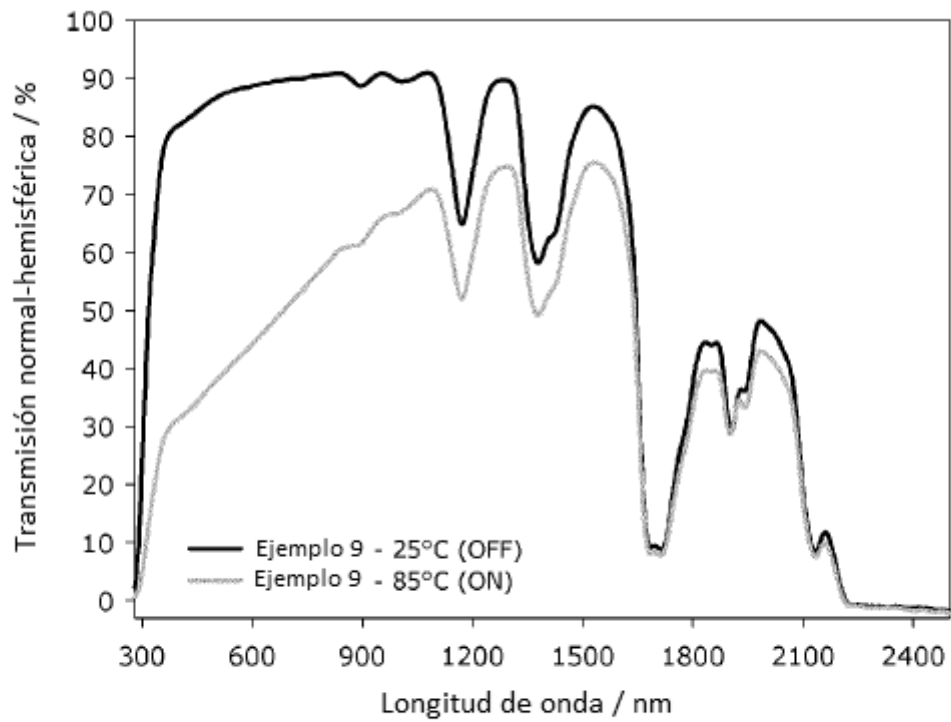


Figura 3

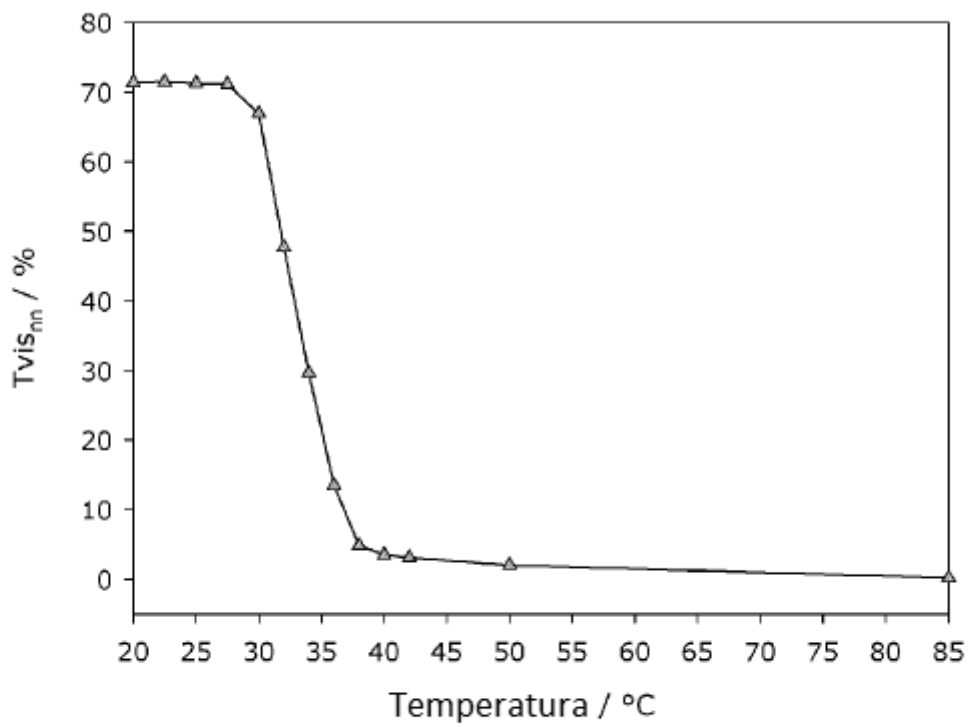


Figura 4