



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 519**

51 Int. Cl.:

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06755214 .1**

96 Fecha de presentación : **16.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1885761**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54

Título: **Sistema de polímero coloreado con brillo de color mejorado.**

30

Prioridad: **19.05.2005 DE 10 2005 023 806**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2010

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Leyrer, Reinhold J;**
Altmann, Stephan y
Elizalde, Oihana

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 340 519 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

Sistema de polímero coloreado con brillo de color mejorado.

5 La presente invención comprende un procedimiento para mejorar el brillo del color de un sistema de polímero que consiste en una matriz y partículas discretas de polímeros, distribuidas acorde a una estructura reticular espacial definida en la matriz, y que se obtiene mediante la formación de una película de un polimerizado por emulsión con una estructura de núcleo/revestimiento, en el cual el polimerizado por emulsión se obtiene por polimerización de monómeros en, al menos, un primer paso (monómero del núcleo) y posterior polimerización de monómeros en, al menos, un segundo paso (monómeros del revestimiento), asimismo, la relación en peso de los monómeros del núcleo respecto de los monómeros del revestimiento es de 1 : 0,05 a 1 : 20, asimismo, la temperatura de transición vítrea de la mezcla de los monómeros del revestimiento es, al menos, 10°C más baja que la temperatura de transición vítrea de la mezcla de los monómeros del núcleo, caracterizado porque la polimerización de los monómeros del núcleo se realiza en presencia de un absorbente para ondas electromagnéticas, especialmente, un absorbente de UV.

15 Además, la presente invención comprende sistemas de polímeros coloreados que se pueden obtener según este procedimiento y la utilización de sistemas de polímeros coloreados para el revestimiento de, por ejemplo, plásticos, papel o en indicadores visuales.

20 Por las memorias DE-19717879, DE-19820302 y DE-19834194 y DE-A-10321083 se conocen sistemas de polímeros coloreados en los cuales las partículas discretas de polímeros se encuentran dispersas en una matriz.

En la memoria DE 10229732 (PF 53679) está descrita la utilización de dichas capas de polímeros en indicadores visuales.

25 El objeto de la presente invención es la mejora del brillo del color de los sistemas de polímeros coloreados o de las películas de polímeros obtenidas a partir de ellos. Además, las películas de polímeros deberían ser lo más resistentes posible a las exigencias mecánicas, por ejemplo, en la utilización de películas de polímeros en unidades de visualización. Correspondientemente, se halló el procedimiento definido al comienzo.

30 Los sistemas de polímeros coloreados consisten, esencialmente, en una matriz y partículas discretas de polímeros, distribuidas acorde a una estructura reticular espacial definida en la matriz.

35 La utilización de polimerizados por emulsión con estructura de núcleo/revestimiento para la obtención de dichos sistemas de polímeros ya está descrita en el estado actual de la técnica (véase DE-A-19820302, DE-A-19834194).

Los sistemas de polímeros coloreados se obtienen mediante la formación de una película de un polimerizado por emulsión con estructura núcleo/revestimiento.

40 El revestimiento del polimerizado por emulsión puede formar una película y conforma la matriz, mientras que los núcleos del polimerizado por emulsión están distribuidos como partículas discretas de polímeros en la matriz.

45 El polimerizado por emulsión se obtiene, correspondientemente, por una polimerización por emulsión de varios pasos, en la cual primeramente, al menos en un primer paso, son polimerizados los monómeros que conforman el núcleo y luego, en, al menos, un segundo paso, se polimerizan los monómeros que conforman el revestimiento que puede formar una película.

La composición de los monómeros del núcleo es diferente respecto de los monómeros del revestimiento.

50 La mezcla de monómeros del primer paso (núcleo) presenta, preferentemente, una temperatura de transición vítrea (T_g) calculada según la ecuación de Fox de 0 a 150, de modo preferido, de 0 a 120°C, de modo especialmente preferido, de 0 a 110°C.

55 La T_g calculada según Fox, de la mezcla de monómeros del segundo paso (revestimiento), es, preferentemente, de -50 a 110°C, de modo especialmente preferido, de -40 a 25°C. La T_g de la mezcla de monómeros del segundo paso es, al menos, 10°C inferior, preferentemente, 20°C inferior a la T_g de la mezcla de monómeros del primer paso.

60 Una característica fundamental de la presente invención es que la polimerización de los monómeros del primer paso se realiza en presencia de un absorbente de ondas electromagnéticas, especialmente, un absorbente de UV. Correspondientemente, el polímero contiene un absorbente de ese tipo, especialmente, un absorbente de UV.

La polimerización del primer paso (núcleo) se lleva a cabo en presencia del absorbente.

65 Como absorbente de UV se pueden utilizar, por ejemplo, hidroxibenzofenonas o hidroxifenilbenzotriazoles.

Dichos absorbentes de UV se conocen, por ejemplo, con la denominación comercial Uvinul® 3033P.

ES 2 340 519 T3

La cantidad de absorbentes es, especialmente, de de 0,1 a 5% en peso, preferentemente, de 0,2 a 3% en peso, en relación a la cantidad total de polímero. La cantidad total se utiliza en la polimerización del primer paso.

En un modo de ejecución preferido de la presente invención, la mezcla de monómeros del primer paso también
5 contiene monómeros con una Tg inferior a 0°C, preferentemente, inferior a -20°C, de modo especialmente preferido, inferior a -30°C.

La proporción de estos monómeros en relación con todos los monómeros del primer paso es de, al menos, 5%
10 en peso, preferentemente, de, al menos, 10% en peso, de modo especialmente preferido, de, al menos, 20% en peso, especialmente, al menos 30 o 40% en peso. Los demás monómeros del primer paso se seleccionan de modo que se cumple el área superior de la Tg del primer paso.

Los monómeros preferidos con una Tg baja son los alquil(met)acrilatos, especialmente, n-butilacrilato y 2-etil-
15 hexilacrilato. En el caso de los demás monómeros se trata, especialmente, de estireno, monómeros reticulantes y, eventualmente, monómeros auxiliares como ácido acrílico, ácido metacrílico.

Por el estado actual de la técnica se sabe que el núcleo está reticulado, mientras que el revestimiento no lo está.

En el marco de la presente invención, se prefiere que también los monómeros del segundo paso (revestimiento)
20 contengan monómeros reticulantes.

Los monómeros reticulantes son, especialmente, monómeros con dos grupos polimerizables, por ejemplo, dos grupos vinilo o alquilo. Mencionaremos el divinilbenzol, alcandioladiacrilatos o dialilftalatos.

La proporción de monómeros reticulantes en la mezcla de monómeros del primer paso es, preferentemente, de 0,5
25 a 25, de modo preferido, de 1 a 7% en peso, de modo especialmente preferido, de 2 a 6% en peso, en relación a los monómeros del primer paso.

La proporción de monómeros reticulantes en la mezcla de monómeros del segundo paso es, preferentemente, de
30 0,01 a 10, de modo preferido, de 0,1 a 5% en peso, de modo especialmente preferido, de 0,1 a 3% en peso, en relación con los monómeros del segundo paso.

La cantidad en peso de los monómeros reticulantes del primer paso es, preferentemente, de, al menos, el doble de
35 la cantidad en peso de los monómeros reticulantes del segundo paso.

En el marco de la presente invención, se prefiere, además, que la polimerización de los monómeros del primer y/o
del segundo paso se lleve a cabo en presencia de diferentes emulsionantes. Si en la polimerización de los monómeros
del núcleo se utilizan emulsionantes con un grupo iónico (emulsionantes iónicos), entonces, en la polimerización de
los monómeros del revestimiento se utilizan, preferentemente, emulsionantes sin grupos iónicos (emulsionantes no
40 iónicos). A la inversa, en la polimerización de los monómeros del revestimiento se utilizan emulsionantes iónicos si en la polimerización de los monómeros del núcleo se utilizan emulsionantes no iónicos.

Para el tipo de emulsionantes y la cantidad son válidas las siguientes indicaciones.

En un modo de ejecución preferido para la obtención del polimerizado por emulsión, los monómeros del revesti-
45 miento son agregados por dosificación durante la polimerización en menos de 90, de modo especialmente preferido, en menos de 60 minutos y, especialmente, en menos de 30 minutos. De modo especialmente preferido, la polimerización de los monómeros del revestimiento se lleva a cabo en una ejecución en lotes (batch), es decir, todos los monómeros del revestimiento son agregados al recipiente de polimerización, en lo posible, al mismo tiempo, en ge-
50 neral, en el lapso de pocos minutos, por ejemplo, como máximo, en 10 o 5 minutos, y posteriormente son polimerizados.

Antes de comenzar la adición de los monómeros del revestimiento, ya se ha agregado, preferentemente, más del
55 90% en peso de la cantidad total de iniciadores utilizados para la polimerización por emulsión, de modo especialmente preferido, antes de comenzar la adición de los monómeros del revestimiento ya se ha agregado la cantidad total de iniciadores utilizada para la polimerización por emulsión.

Indicaciones generales acerca del producto de polimerización núcleo/revestimiento: La relación en peso de los
60 monómeros que conforman el núcleo que no forma una película, con los monómeros que conforman el revestimiento que forma una película, es de 1:0,05 a 1:20, preferentemente, 1:0,2 a 1:5.

De modo especialmente preferido, para la proporción de pasos de todo el producto de polimerización vale lo siguiente:

65 Primer paso (núcleo) 10 a 90% en peso, preferentemente, 40 a 60% en peso.

Segundo paso (revestimiento) 10 a 90% en peso, preferentemente, 40 a 60% en peso.

ES 2 340 519 T3

En total, el polimerizado por emulsión consiste en, preferentemente, al menos 40% en peso, preferentemente, al menos, 60% en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 80% en peso de los denominados monómeros principales.

5 Los monómeros principales están seleccionados de alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de dichos monómeros.

10 Cabe mencionar, por ejemplo, los alquilésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C_1 - C_{10} , como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato, y 2-etilhexilacrilato.

También son adecuadas, especialmente, las mezclas de alquiléster de ácido (met)acrílico.

15 Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido Versatic y acetato de vinilo.

20 Como compuestos vinilaromáticos se pueden utilizar viniltolueno, a- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno. Ejemplos de nitrilos son el acrilnitrilo y el metacrilnitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos insaturados etilénicamente, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

25 Como éteres de vinilo podemos mencionar, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere el éter de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos mencionaremos el butadieno, isopreno y cloropreno, con un doble enlace, por ejemplo, etileno o propileno.

30 Como monómeros principales se prefieren los alquilacrilatos y alquilmetacrilatos C_1 a C_{20} , especialmente, los alquilacrilatos y alquilmetacrilatos C_1 a C_8 , sustancias vinilaromáticas, especialmente, estireno, y sus mezclas, especialmente, también mezclas de alquil(met)acrilatos y sustancias vinilaromáticas.

35 Se prefieren especialmente el metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato y 2-etilhexilacrilato, estireno así como mezclas de dichos monómeros.

40 La obtención del polimerizado por emulsión se lleva a cabo por polimerización por emulsión. En la polimerización por emulsión se utilizan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos de acción superficial.

45 Una descripción exhaustiva de coloides protectores adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes pueden utilizarse tanto los emulsionantes aniónicos, catiónicos como así también no iónicos. Preferentemente, se utilizan como sustancias de acción superficial los cuyo peso molecular relativo usualmente se halla por debajo de 2000, a diferencia de los coloides protectores.

50 Una sustancia de acción superficial usualmente se utiliza en cantidades entre 0,1 y 10% en peso, en relación a los monómeros por polimerizar.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización por emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y sales de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, terc-butilhidroperóxido.

55 También son adecuados los denominados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (red-ox).

Los sistemas iniciadores red-ox consisten en, al menos, reductor, generalmente inorgánico, y un oxidante inorgánico u orgánico.

60 En el caso de componentes de oxidación se trata de, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados para la polimerización por emulsión.

65 En el caso de los componentes reductores se trata de, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos sulfurosos, por ejemplo, sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales alcalinas de ácidos disulfurosos, como disulfito de sodio, compuestos por adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, como bisulfito de acetona o reductores como ácido hidroximetansulfónico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores red-ox pueden ser utilizados junto con compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden presentarse en múltiples grados de valencia.

ES 2 340 519 T3

Los sistemas iniciadores red-ox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxidisulfato de sodio, terc-butilhidroperóxido/disulfito de sodio, terc-butilhidroperóxido/ácido Na-hidroximetansulfónico. Cada uno de los componentes individuales, por ejemplo, los componentes reductores, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetansulfónico y disulfito de sodio.

La cantidad de iniciadores es, en general, de 0,1 a 10% en peso, preferentemente, 0,5 a 5% en peso, en relación al monómero por polimerizar. Sin embargo, también pueden utilizarse diferentes iniciadores durante la polimerización por emulsión.

La polimerización por emulsión se lleva a cabo, en general, a 30 a 130°C, preferentemente, a 50 a 90°C. El medio de polimerización puede consistir solamente en agua como así también en mezclas de agua y líquidos miscibles con ella, como metanol. Preferentemente, sólo se utiliza agua. La polimerización por emulsión puede ser realizada tanto como proceso batch como así también en forma de un procedimiento de alimentación, inclusive como un procedimiento escalonado o graduado. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el cual se presenta una parte de la mezcla de polimerización, se calienta hasta alcanzar la temperatura de polimerización, se inicia la polimerización y luego se agrega el resto de la mezcla de polimerización, usualmente, en diferentes suministros separados espacialmente, de los cuales uno o múltiples contienen monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua, escalonada o con superposición de una gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. En el caso de la polimerización, también puede presentarse una siembra de polímero para una mejor regulación del tamaño de partículas.

Los monómeros de la mezcla de monómeros del primer o del segundo paso se polimerizan, preferentemente, hasta, al menos, un 90% en peso, de modo preferido, hasta, al menos, 95% en peso y de modo especialmente preferido, hasta, al menos, 99% en peso, antes de iniciar la adición de monómeros del siguiente paso.

El modo en que el iniciador es agregado al recipiente de polimerización durante la polimerización por emulsión acuosa por radicales, es conocido entre los especialistas. Puede ser presentado tanto completamente en el recipiente de polimerización, como así también según la indicación de su consumo, ser agregados durante el transcurso de la polimerización por emulsión acuosa por radicales, de manera continua o escalonada. Esto depende, individualmente, de la naturaleza química del sistema iniciador, como así también de la temperatura de polimerización. Preferentemente, se dispone una parte y el resto se agrega según la indicación de consumo de la zona de polimerización.

Una distribución uniforme del tamaño de partículas, es decir, un índice reducido de polidispersidad se puede obtener mediante medidas conocida por el especialista, por ejemplo, por variación de la cantidad de compuestos de acción superficial (emulsionante o coloide protector) y/o correspondientes velocidades de mezclador.

Para extraer los monómeros restantes, usualmente también se agrega un iniciador tras finalizar la polimerización por emulsión en sí, es decir, tras una conversión de los monómeros de, al menos, un 95%.

Los componentes individuales pueden ser agregados al reactor durante el procedimiento de alimentación, desde arriba, lateralmente o desde abajo, a través de la base del reactor.

El polimerizado por emulsión puede formar una película de manera usual, extrayendo el agua, por lo cual se forma el sistema de polímero coloreado.

Las partículas de polímeros del sistema de polímero coloreado y la matriz se diferencian, preferentemente, en el índice de refracción. La diferencia en el índice de refracción es, preferentemente, de, al menos, 0,01, especialmente, de 0,1.

El sistema de polímero provoca un efecto óptico, es decir, una reflexión que se puede observar, a través de la interferencia de la luz dispersada en las partículas de polímeros.

La longitud de onda de la reflexión puede, a su vez, hallarse en todo el espectro electromagnético, según la distancia de las partículas de polímeros. Preferentemente, la longitud de onda se encuentra en el rango UV, en el rango IR y, especialmente, en el rango de la luz visible.

La longitud de onda de la reflexión por observar depende, a su vez, según la ecuación de Bragg conocida, de la distancia de niveles de red, en este caso, la distancia entre las partículas de polímeros dispuestas en la estructura reticular espacial de la matriz.

Para que la estructura reticular espacial deseada se ajuste con la distancia deseada entre las partículas de polímeros, se debe seleccionar correspondientemente, sobre todo, el porcentaje en peso de la matriz. En los métodos de obtención descritos anteriormente se deberían utilizar los compuestos orgánicos, por ejemplo, los compuestos polímeros, en cantidades correspondientes.

El porcentaje en peso de la matriz, es decir, la proporción de revestimiento que forma una película, es medida, especialmente, de modo tal que se obtiene una estructura reticular espacial de las partículas de polímeros que refleje una radiación electromagnética en el rango deseado.

ES 2 340 519 T3

La distancia entre las partículas de polímeros (siempre respecto del centro de las partículas) es, de manera adecuada, de 20 a 50 000 nm, preferentemente, de 100 a 400 nm, si se desea un efecto de color, es decir, una reflexión en el rango de la luz visible.

Para la configuración de una estructura reticular espacial definida, las partículas discretas de polímeros deberían ser, en lo posible, del mismo tamaño. Una medida para la unidad de las partículas de polímeros es el denominado índice de polidispersidad, calculado según la fórmula

$$P.I = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

en la cual D_{90} , D_{10} y D_{50} indican diámetros de partículas, para la cual vale lo siguiente:

D_{90} : 90% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{90}

D_{50} : 50% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{50}

D_{10} : 10% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{10}

Otros detalles respecto del índice de polidispersidad se encuentran, por ejemplo, en la memoria DE-A 99717879 (ver especialmente, dibujos de la página 1).

La distribución del tamaño de partículas puede ser determinada de manera conocida, por ejemplo, con una ultracentrifugación analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (Química macromolecular 185) (1984) páginas 1025-1039) o con el método de la cromatografía dinámica y a partir de ello se pueden tomar el valor D_{10} , D_{50} y D_{90} y determinarse el índice de polidispersidad.

De modo alternativo, el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas también se pueden determinar a través de la medición de la dispersión de luz con equipos comerciales (por ejemplo, Autosizer 2C de Malvern, Inglaterra).

Las partículas de polímeros tiene, preferentemente, un valor D_{50} en el rango de alrededor de 0,05 a 5 μm . En el caso de las partículas de polímeros puede tratarse de un tipo de partículas o múltiples tipos de partículas con diferente valor D_{50} , asimismo, cada tipo de partículas presenta un índice de polidispersidad, preferentemente, inferior a 0,6, de modo preferido, inferior a 0,4, de modo especialmente preferido, inferior a 0,3 y especialmente, inferior a 0,15.

Las partículas de polímeros consisten, especialmente, sólo en un tipo de partículas. El valor D_{50} se encuentra, preferentemente, entre 0,05 y 20 μm , de modo especialmente preferido, entre 100 y 400 nanómetros.

Las presentes indicaciones acerca del tamaño de partículas y de la distribución del tamaño de partículas de las partículas discretas de polímeros también son válidas para el polimerizado por emulsión mismo.

En el sistema de polímero coloreado puede aplicarse una capa transparente de polímero para mejorar el brillo del color y la estabilidad del sistema de polímero coloreado, como se describe en la memoria DE-A-10321084 o se puede efectuar un calentamiento, como se describe en la memoria DE-A-10321079.

Los sistemas de polímeros coloreados obtenidos, o que se pueden obtener, según el procedimiento acorde a la invención, presentan un brillo de color, una elasticidad y una estabilidad mejorados.

Los sistemas de polímeros coloreados son adecuados como material de revestimiento, o incluido en él, por ejemplo, para el revestimiento de plásticos, láminas plásticas, sistemas fibrosos, como textiles o papel, embalajes, etc. o en indicadores visuales cuyos colores de la capa de polímero se modifican o para incrementar el rendimiento lumínico en indicadores visuales o para la obtención de pigmentos de color o para la obtención de cuerpos moldeados, que pueden ser obtenidos, por ejemplo, por extrusión y que pueden ser utilizados con las diferentes finalidades, para las que se desean utilizar los cuerpos moldeados de color, por ejemplo, en la construcción de automóviles o en el hogar. También son adecuados para preparaciones sólidas, especialmente aquellas descritas en la memoria EP-A-955323, o para cuerpos moldeados, como los descritos en la memoria DE-A-10228228.

El objeto de la invención también consiste en un procedimiento para la obtención de sustratos revestidos con un sistema de polímero coloreado caracterizado porque el sistema de polímero es aplicado sobre un soporte temporal, por ejemplo, a través de formación de una película de un sistema de polímero acuoso o por extrusión, y el soporte revestido obtenido es transferido luego con la cara revestida sobre el sustrato, por ejemplo, por laminado o prensado, y, eventualmente, se retira luego el soporte temporal. El soporte revestido puede ser obtenido mediante procedimientos usuales, por ejemplo, formación de una película de una dispersión acuosa de polímeros o por extrusión o aplicación por prensado de un sistema de polímero sólido. El posterior laminado del soporte revestido sobre el sustrato puede ser mejorado mediante presión o temperatura elevada. También en este caso son posibles los procedimientos usuales. Sobre todo, el soporte revestido puede ser tensado, por ejemplo, mediante arrastre, y en esta forma tensada ser aplicado sobre el sustrato. A través de un proceso de tratamiento térmico posterior pueden evitarse la formación de burbujas y los puntos con fallas.

Ejemplos de la utilización de la patente

Todas las síntesis se realizaron en un matraz de cuatro cuellos de 2000 ml, provisto de un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, tubos de entrada para la alimentación de la emulsión de monómeros y la solución de iniciadores y un agitador de anclas cruzadas con un número de revoluciones de 150 por minuto.

Ejemplo comparativo

En un reactor con agitador de anclas cruzadas, termómetro, tubo de entrada de gas, tubos de alimentación y condensador de reflujo se colocaron, en primer lugar, 397,28 g de agua, luego se agregaron 1,42 g de dispersión de partículas de germen de poliestireno con un tamaño de partículas de 30 nm y una proporción de sustancias sólidas de 33% en masa. A continuación se calentó el contenido del matraz y se agitó con un número de revoluciones de 150 min⁻¹. Durante este tiempo se agregó nitrógeno al reactor. Al alcanzar una temperatura de 75°C se detuvo el suministro de nitrógeno y se evitó que el aire acceda al reactor. Antes de la polimerización se agregaron al reactor 20% de una solución de peroxodisulfato de sodio de 3,5 g de persulfato de sodio en 50 g de agua y se oxidó durante 5 minutos, luego se agregó el resto de la solución de persulfato de sodio dentro de 4,5 horas. Al mismo tiempo, una emulsión de monómeros a) fue agregada por dosificación al núcleo, en un lapso de 2 horas, posteriormente, se polimerizó durante 30 minutos y, finalmente, se agregó por dosificación la emulsión de monómeros b) al revestimiento en un lapso de 2 horas. Tras 1,5 hora durante el suministro de la emulsión de monómeros b) se agregó la alimentación 4 a la emulsión de monómeros b). Tras finalizar el suministro de monómeros se dejó polimerizar la dispersión durante una hora. Posteriormente se llevó a cabo la refrigeración a temperatura ambiente.

La composición de las alimentaciones fue la siguiente:

Alimentación 1: *emulsión de monómeros a)*

116,67 g	de agua
8,75 g	de Texapon NSO, concentración de masa: 28% en agua
0,7 g	de sosa cáustica, concentración de masa: 25% en agua
14,0 g	de ácido acrílico
14,00 g	de dialilftalato
168,0 g	de estireno
168,00 g	de n-butilacrilato
7,00 g	de agua de limpieza

Alimentación 2: *Solución de iniciadores*

50 g de peroxodisulfato de sodio, concentración de masa: 7% en agua

Alimentación 3: *Emulsión de monómeros b)*

116,67 g	de agua
8,75 g	de Texapon NSO, concentración de masa: 28% en agua
0,7 g	de sosa cáustica, concentración de masa: 25% en agua
7,0 g	de ácido acrílico
3,5 g	de dialilftalato
63,00 g	de metilmetacrilato
273,00 g	de n-butilacrilato
7,00 g	de agua de limpieza

ES 2 340 519 T3

Alimentación 4: *Ácido acrílico*

7,00 g de ácido acrílico

5 6,00 g de agua

Ejemplo

10 La realización correspondía al ejemplo anterior.

Alimentación 1: *emulsión de monómeros a)*

15 116,67 g de agua

8,75 g de Texapon NSO, concentración de masa: 28% en agua

20 0,7 g de sosa cáustica, concentración de masa: 25% en agua

14,0 g de ácido acrílico

14,00 g de dialilftalato

25 168,0 g de estireno

14,00 g de Uvinul 3033 P (2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol)

30 168,00 g de n-butilacrilato

7,00 g de agua de limpieza

Alimentación 2: *Solución de iniciadores*

35 50 g de peroxodisulfato de sodio, concentración de masa: 7% en agua

Alimentación 3: *Emulsión de monómeros b)*

40 116,67 g de agua

8,75 g de Texapon NSO, concentración de masa: 28% en agua

45 0,7 g de sosa cáustica, concentración de masa: 25% en agua

7,0 g de ácido acrílico

3,5 g de dialilftalato

50 63,00 g de metilmetacrilato

273,00 g de n-butilacrilato

55 7,00 g de agua de limpieza

Alimentación 4: *Ácido acrílico*

60 7,00 g de ácido acrílico

6,00 g de agua

65

ES 2 340 519 T3

Resultados

Características de las dispersiones de polímeros obtenidas

5		Ejemplo comparativo	Ejemplo
10	Proporción de sustancias sólidas en % en peso	50,4	49,3
15	Tamaño de partículas (determinada con cromatografía hidrodinámica, HDF)	381	393
20	Polidispersidad	0,13	0,138
25	Valor de pH:	3,3	3,3
	Transparencia en %	28	27
30	Cantidad de coagulado en g	2	2

Obtención de películas

Las dispersiones del ejemplo y del ejemplo comparativo se transfirieron sobre una película de polipropileno (PP) tratada previamente con tratamiento corona (soporte temporal) (espesor de la capa 60 μm , en húmedo), se secó y se templó durante una hora a 70°C. Luego la película se aplicó por laminación sobre un fondo de goma elástica, negro, teñido, a temperatura ambiente, con un rodillo de goma.

Obtención del fondo: Acronal® S360 D, una dispersión de poliacrilato de BASF, se diluyó hasta alcanzar una proporción de sustancias sólidas de 45% en peso y se coloreó con 2,5 partes en peso de negro Basacid en 100 partes en peso de polímero y con ello se obtuvo una película (espesor de la capa 450 μm en húmedo) sobre un fondo de PP.

El laminado obtenido se templó en un armario de secado a 140°C y tras enfriarse se retiró la capa de PP. Las cualidades de color de los revestimientos obtenidos de la película acorde a la invención sobre el fondo negro de poliacrilato se evaluaron visualmente y también se determinaron mediante el dispositivo de medición de color Datacolor MultiFX 10, en función del ángulo. En la siguiente tabla L es una medida de brillo, y a, b una medida de intensidad de color:

+a = rojo, -a = verde, +b = amarillo, -b = azul, en general vale que un valor absoluto elevado para a o b (independientemente del signo) significa una intensidad de color elevada

Evaluación óptica

Comparación: Película homogénea, color rojo, expansible a verde intenso hasta azul, reversible Ejemplo: Como la comparación, pero colores notablemente más intensos y brillantes con una expansión del 20%: verde intenso; con 40% de expansión: verde-azul; con 60% de expansión: azul-violeta

ES 2 340 519 T3

Par angular	L		a		b	
	Comparación	Ejemplo	Comparación	Ejemplo	Comparación	Ejemplo
25°/170°	38,83	47,68	-11,02	-11,13	-4,99	-5,08
25°/140°	48,95	59,53	-49,32	-58,93	24,19	30,69
45°/150°	51,61	59,15	-43,87	-45,78	34,36	36,55
45°/120°	45,70	56,41	6,26	8,56	35,97	46,26
75°/120°	37,57	42,82	30,55	34,61	20,43	23,24
75°/90°	30,14	37,41	30,71	40,43	6,39	11,56
45°/110°	27,82	35,53	12,94	17,79	17,75	27,57
45°/90°	11,59	12,38	8,54	9,93	-5,56	-5,02
45°/60°	8,74	7,99	1,19	0,46	-7,08	-8,61
45°/25	9,6	9,45	1,66	-1,38	-5,20	-5,94

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar el brillo del color de un sistema de polímero coloreado que consiste en una matriz y partículas discretas de polímeros, distribuidas acorde a una estructura reticular espacial definida en la matriz, y que se obtiene por la formación de una película de un polimerizado por emulsión con una estructura de núcleo/revestimiento, en el cual el polimerizado por emulsión se obtiene por polimerización de monómeros en, al menos, un primer paso (monómero del núcleo) y una posterior polimerización de monómeros en, al menos, un segundo paso (monómeros del revestimiento), asimismo, la relación en peso de los monómeros del núcleo respecto de los monómeros del revestimiento es de 1 : 0,05 a 1 : 20, asimismo, la temperatura de transición vítrea de la mezcla de los monómeros del núcleo, **caracterizado** porque la polimerización de los monómeros del núcleo se realiza en presencia de un absorbente para ondas electromagnéticas, especialmente, un absorbente de UV.

2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque los monómeros del núcleo consisten en, al menos, 5% en peso de monómeros con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C.

3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque los monómeros del revestimiento consisten en 0,01 a 10% en peso en monómeros reticulantes.

4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque durante la polimerización de los monómeros del núcleo se utilizan emulsionantes iónicos y en la polimerización de los monómeros del revestimiento, emulsionantes no iónicos, o al revés.

5. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los monómeros del revestimiento son agregados durante la polimerización en menos de 90 minutos.

6. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en el caso de las partículas de polímeros del sistema de polímero coloreado se trata de uno o múltiples tipos de partículas con un diámetro medio de partículas en el rango de 0,05 a 5 μm , asimismo, cada tipo de partículas presenta un índice de polidispersidad (PI) inferior a 0,6, calculado según la fórmula

$$\text{P.I.} = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

en la cual D_{90} , D_{10} y D_{50} indican diámetros de partículas, para la cual vale lo siguiente:

D_{90} : 90% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{90}

D_{50} : 50% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{50}

D_{10} : 10% en peso de la masa total de todas las partículas presentan un diámetro de partículas inferior o igual a D_{10} .

7. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 a 6, **caracterizado** porque en el caso de las partículas de polímeros del sistema de polímero coloreado se trata de un solo tipo de partículas.

8. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polimerizado por emulsión están conformado por, en total, al menos 40% en peso de los denominados monómeros principales, seleccionados de alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de dichos monómeros.

9. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 a 8, **caracterizado** porque las partículas de polímeros del sistema de polímero coloreado y la matriz se diferencian en el índice de refracción.

10. Procedimiento acorde a la reivindicación 9, **caracterizado** porque la diferencia en el índice de refracción es de, al menos, 0,01, especialmente, de, al menos, 0,1.

11. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el índice de polidispersidad de las partículas discretas de polímeros es inferior a 0,45.

12. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el núcleo del polimerizado por emulsión es reticulado.

13. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la distancia entre las partículas discretas de polímeros de la capa de polímero coloreado es de 20 000 a 50 000 nanómetros.

ES 2 340 519 T3

14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el polímero de la matriz está conformado por, en total, al menos 40% en peso de los denominados monómeros principales, seleccionados de alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de dichos monómeros.

15. Sistema de polímero coloreado, que se obtiene acorde a una de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Utilización de un sistema de polímero coloreado acorde a la reivindicación 15 como material de revestimiento, o incluido en él, por ejemplo, para el revestimiento de plásticos, láminas plásticas, sistemas fibrosos, como textiles o papel, embalajes, etc. o en indicadores visuales cuyos colores de la capa de polímero se modifican o para incrementar el rendimiento lumínico en indicadores visuales o para la obtención de pigmentos de color o para la obtención de cuerpos moldeados, que pueden ser obtenidos, por ejemplo, por extrusión y que pueden ser utilizados con las diferentes finalidades, para las que se desean utilizar los cuerpos moldeados de color, por ejemplo, en la construcción de automóviles o en el hogar.

17. Procedimiento para la obtención de sustratos, revestidos con un sistema de polímero coloreado acorde a la reivindicación 15, **caracterizado** porque el sistema de polímero es aplicado sobre un soporte temporal, por ejemplo, a través de la formación de una película de un sistema de polímero acuoso o por extrusión, y el soporte revestido obtenido es transferido luego con la cara revestida sobre el sustrato, por ejemplo, por laminado o prensado, y, eventualmente, se retira luego el soporte temporal.