



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 585**

51 Int. Cl.:
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793774 .8**
96 Fecha de presentación : **25.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1937772**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas con propiedades ópticas mejoradas.**

30 Prioridad: **30.09.2005 DE 10 2005 047 463**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Weber, Martin;**
Gottschalk, Axel;
Ittemann, Peter y
Hönl, Hans

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

ES 2 317 585 T3

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo termoplásticas con propiedades ópticas mejoradas.

La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen una mezcla constituida por

(A) un 30 a un 69% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo, obtenible mediante polimerización de una mezcla constituida por

(A1) un 90 a un 100% en peso, referido a (A), de metacrilato de metilo, y

(A2) un 0 a un 10% en peso, referido a (A), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico y

(B) un 30 a un 69% en peso, referido a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero obtenible mediante polimerización de una mezcla, constituida por

(B1) un 75 a un 88% en peso, referido a (B), de un monómero aromático vinílico, y

(B2) un 12 a un 25% en peso, referido a (B), de un cianuro de vinilo, y

(C) un 1 a un 40% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto, obtenible a partir de

(C1) un 60 a un 90% en peso, referido a (C), de un núcleo, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros, constituida por

(C11) un 65 a un 89,9% en peso, referido a (C1), de un 1,3-dieno,

(C12) un 10 a un 34,9% en peso, referido a (C1), de un monómero aromático vinílico,

(C13) un 0,1 a un 5% en peso, referido a (C1), de un polímero de aglomeración, y

(C2) un 5 a un 20% en peso, referido a (C) de una primera envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros constituida por

(C21) un 30 a un 39% en peso, referido a (C2), de un monómero aromático vinílico,

(C22) un 61 a un 70% en peso, referido a (C2), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico, y

(C23) un 0 a un 3% en peso, referido a (C2), de un monómero reticulante, y

(C3) un 5 a un 20% en peso, referido a (C), de una segunda envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros constituida por

(C31) un 70 a un 98% en peso, referido a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico y

(C32) un 2 a un 30% en peso, referido a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico, y

(D) en caso dado aditivos habituales en cantidades de hasta un 20% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C),

con la condición de que la proporción ponderal de (C2) y (C3) se sitúe en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 2.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de las masas de moldeo termoplásticas según la invención, a su empleo y a los cuerpos moldeados obtenibles a partir de las mismas.

Por la WO 97/08241 son conocidas masas de moldeo que están constituidas por un polímero de metacrilato de metilo duro, un polímero de compuesto aromático vinílico-cianuro de vinilo duro, y un copolímero de injerto blando, que comprende un núcleo de injerto elástico tipo caucho, una primera envoltura de injerto constituida por un polímero de compuesto aromático vinílico-metacrilato de alquilo, y una segunda envoltura de injerto constituida por un polímero de (met)acrilato de alquilo. Estas masas de moldeo se distinguen por una buena tenacidad al impacto, una fluidez elevada, una transmisión de luz elevada, una fracción de luz dispersa reducida, y una tendencia al amarilleo de cantos reducida.

Para la mejora de las propiedades mecánicas de masas de moldeo termoplásticas, es conocido el empleo de copolímeros de injerto elásticos tipo caucho, en los que el núcleo de injerto está constituido por partículas aglomeradas relativamente grandes que son obtenibles mediante adición de un polímero de aglomeración durante la obtención de los núcleos de injerto. Tales masas de moldeo a base de diferentes matrices de material sintético, así como su procedimiento de obtención, se describen, a modo de ejemplo, en la WO 01/83574 y la WO 02/10222. Habitualmente, tales masas de moldeo termoplásticas que contienen núcleos de injertos constituidos por partículas aglomeradas relativamente grandes presentan, no obstante, propiedades ópticas empeoradas.

En la DE 102004006193.9 (referencia de archivo) se describen masas de moldeo termoplásticas a base de polímeros de metacrilato de metilo duros, polímeros de compuesto aromático vinílico-cianuro de vinilo duros y copolímeros de injerto aglomerados con tamaños de partícula especiales y distribuciones especiales de los mismos, que poseen tanto buenas propiedades mecánicas, como también buenas propiedades ópticas.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición masas de moldeo termoplásticas a base de polímeros de metacrilato de metilo duros, polímeros de compuesto aromático vinílico-cianuro de vinilo duros, y copolímeros de injerto blandos, que presentaran propiedades ópticas mejoradas adicionalmente, en especial una dispersión de la luz más reducida, bajo mantenimiento sensible de las buenas propiedades mecánicas.

Correspondientemente se encontraron las masas de moldeo termoplásticas definidas al inicio, siendo esencial para la invención que el núcleo (C1) presente una distribución de tamaños de partícula monomodal, que el tamaño medio de partícula D_{50} del núcleo (C1) (determinado según el método descrito a continuación) se sitúe en el intervalo de 300 a 400 nm, y la suma de la diferencia de índice de refracción (n_D -C) del componente total (C) y el índice de refracción (n_D -AB) de la matriz total de componentes (A) y (B) se sitúe en el intervalo de 0,003 a 0,008, determinándose el índice de refracción respectivamente según los métodos descritos a continuación.

Por lo demás se encontró un procedimiento para su obtención, su empleo para la obtención de cuerpos moldeados, así como cuerpos moldeados que contienen masas de moldeo termoplásticas según la invención.

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención, procedimientos, empleos, y cuerpos moldeados, se describen a continuación.

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención contienen

- (A) un 30 a un 69% en peso, preferentemente un 32,5 a un 57,5% en peso, referido respectivamente a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo, obtenible mediante polimerización de una mezcla, constituida por
 - (A1) un 90 a un 100% en peso, preferentemente un 92 a un 98% en peso, referido respectivamente a (A), de metacrilato de metilo, y
 - (A2) un 0 a un 10% en peso, preferentemente un 2 a un 8% en peso, referido respectivamente a (A), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico y
- (B) un 30 a un 69% en peso, preferentemente de un 32,5 a un 57,5% en peso, referido respectivamente a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero, obtenible mediante polimerización de una mezcla, constituida por
 - (B1) un 75 a un 88% en peso, preferentemente de un 79 a un 85% en peso, referido respectivamente a (B), de un monómero aromático vinílico, y
 - (B2) un 12 a un 25% en peso, preferentemente de un 15 a un 21% en peso, referido respectivamente a (B), de un cianuro de vinilo, y
- (C) un 1 a un 40% en peso, preferentemente de un 10 a un 35% en peso, referido respectivamente a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto, obtenible a partir de
 - (C1) un 60 a un 90% en peso, preferentemente de un 70 a un 80% en peso referido respectivamente a (C), de un núcleo con una distribución de tamaños de partícula monomodal y con un tamaño de partícula medio D_{50} (determinado según el método descrito a continuación) en el intervalo de 300 a 400 nm, preferentemente de 320 a 380 nm, de modo especialmente preferente de 340 a 360 nm, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros, constituida por
 - (C11) un 65 a un 89,9% en peso, preferentemente de un 70 a un 84,5% en peso, referido respectivamente a (C1), de un 1,3-dieno,
 - (C12) un 10 a un 34,9% en peso, preferentemente de un 15 a un 29,5% en peso, referido respectivamente a (C1), de un monómero aromático vinílico,

ES 2 317 585 T3

(C13) un 0,1 a un 5% en peso, preferentemente de un 0,1 a un 2% en peso, referido respectivamente a (C1), de un polímero de aglomeración, y

(C2) un 5 a un 20% en peso, preferentemente de un 10 a un 15% en peso, referido respectivamente a (C), de una primera envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros constituida por

(C21) un 30 a un 39% en peso, preferentemente de un 30 a un 35% en peso, de modo especialmente preferente de un 31 a un 35% en peso, referido respectivamente a (C2), de un monómero aromático vinílico,

(C22) un 61 a un 70% en peso, preferentemente de un 63 a un 70% en peso, de modo especialmente preferente de un 63 a un 68% en peso, referido respectivamente a (C2), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico, y

(C23) un 0 a un 3% en peso, preferentemente de un 0 a un 2% en peso, de modo especialmente preferente de un 1 a un 2% en peso, referido respectivamente a (C2), de un monómero reticulante, y

(C3) un 5 a un 20% en peso, preferentemente de un 10 a un 15% en peso, referido respectivamente a (C), de una segunda envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros, constituida por

(C31) un 70 a un 98% en peso, preferentemente de un 75 a un 92% en peso, referido respectivamente a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico y

(C32) un 2 a un 30% en peso, preferentemente de un 8 a un 25% en peso, referido respectivamente a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico, y

(D) en caso dado aditivos habituales en cantidades de hasta un 20% en peso, preferentemente de un 0 a un 10% en peso, referido respectivamente a la suma de componentes (A), (B) y (C).

Los polímeros de metacrilato de metilo empleados en las masas de moldeo termoplásticas según la invención (A) son homopolímeros de metacrilato de metilo (MMA) o copolímeros de MMA con hasta un 10% en peso, referido a (A), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico.

Como éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico (componente A2) se puede emplear acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de los mismos, preferentemente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos, de modo especialmente preferente acrilato de metilo.

Los polímeros de metacrilato de metilo-(MMA) se pueden obtener mediante polimerización en substancia, disolución o perlas, según métodos conocidos (véase, a modo de ejemplo, manual de material sintético, tomo IX, "Polimetacrilatos", Vieweg/Esner, editorial Carl-Hanser 1975), y son adquiribles en el comercio. Preferentemente se emplean polímeros de metacrilato de metilo cuyos valores de media ponderal M_w de pesos moleculares se sitúan en el intervalo de 60.000 a 300.000 g/mol (determinado mediante dispersión lumínica en cloroformo).

El componente (B) es un copolímero constituido por monómeros aromáticos vinílicos (B1) y cianuro de vinilo (B2).

Como monómeros aromáticos vinílicos (componente B1) se pueden emplear estireno, estireno mono- a trisustituido con restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como p-metilestireno o terc-butilestireno, así como α -metilestireno, preferentemente estireno.

Como cianuro de vinilo (componente B2) se puede emplear acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo.

Fuera del intervalo de composición de componente (B) indicado anteriormente, se obtienen habitualmente masas de moldeo turbias a temperaturas de elaboración por encima de 240°C, que presentan estrías.

Los copolímeros (B) se pueden obtener según procedimientos conocidos, como polimerización en substancia, disolución, suspensión o emulsión, preferentemente mediante polimerización en disolución (véase la GB-A 14 72 195). En este caso son preferentes copolímeros (B) con pesos moleculares (M_w de 60.000 a 300.000 g/mol, determinados mediante dispersión lumínica en dimetilformamida).

ES 2 317 585 T3

Como componente (C) se emplea un copolímero de injerto constituido por un núcleo (C1) y dos envolturas de injerto aplicadas sobre el mismo (C2) y (C3).

El núcleo (C1) constituye la base de injerto y presenta un índice de hinchamiento QI de 15 a 50, en especial de 20 a 40, determinado mediante medida de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

Como 1,3-dieno (componente C11) del núcleo del copolímero de injerto (componente C1) se puede emplear butadieno y/o isopreno.

Como monómero aromático vinílico (componente C12) se puede emplear estireno, o preferentemente estireno substituido en el núcleo con un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente en posición α , o también varios grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente metilo.

Como polímero de aglomeración (componente C13) se pueden emplear las sustancias conocidas por el especialista, y descritas, a modo de ejemplo, en la WO 01/83574, la WO 02/10222 o la DE-A 24 27 960. Como polímeros de aglomeración son apropiadas, a modo de ejemplo, dispersiones de polímeros de éster acrílico, preferentemente de copolímeros de acrilato de etilo y metacrilamida, en las que la fracción de metacrilamida asciende a un 0,1 hasta un 20% en peso, referido al copolímero. La concentración de polímeros de éster acrílico en la dispersión asciende preferentemente a un 3 hasta un 40% en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 20% en peso.

La obtención del núcleo (C1) se efectúa en dos etapas según el procedimiento conocido por el especialista, y descrito, a modo de ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, páginas 401 y siguientes. Habitualmente, a partir de los componentes (C11) y (C12), según procedimientos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo la polimerización en emulsión (véase, a modo de ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, páginas 401 y siguientes), en la primera etapa se obtiene un núcleo que presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea menor que 0°C, y cuyo tamaño de partícula medio D_{50} se sitúa por regla general en el intervalo de 30 a 240 nm, preferentemente en el intervalo de 50 a 180 nm. En una segunda etapa, según el procedimiento conocido por el especialista, y descrito, a modo de ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, páginas 401 y siguientes, se efectúa la reacción del núcleo obtenido en la primera etapa con el polímero de aglomeración (C13), obteniéndose el núcleo (C1) con un tamaño medio de partícula D_{50} (determinado según el método descrito a continuación) en el intervalo de 300 a 400 nm, preferentemente de 320 a 380 nm, de modo especialmente preferente de 340 a 360 nm. Según la invención, el núcleo (C1) presenta una distribución de tamaños de partícula monomodal.

Sobre el núcleo (C1) se aplica la envoltura de injerto (C2), que contienen los monómeros (C21), (C22), y en caso dado (C23).

Como monómero aromático vinílico (componente C21) se puede emplear estireno, o preferentemente estireno substituido en el núcleo con un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente en posición α , o también varios grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente metilo.

Como éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico (componente C22), según la invención se emplea metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo, metacrilato de n-, i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo o metacrilato de 2-etilhexilo, siendo especialmente preferente metacrilato de metilo, así como mezclas de estos monómeros.

Como monómeros (C23) se pueden emplear monómeros habituales de acción reticulante, es decir, esencialmente comonómeros di- o polifuncionales, en especial di(met)acrilatos de alquilenglicol, como di(met)acrilato de etileno, propileno y butileno, metacrilato de alilo, (met)acrilatos de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita o vinilbencenos, como di- o trivinilbenceno. Preferentemente se emplea dimetacrilato de butilenglicol, diacrilato de butilenglicol y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo en forma de una mezcla de isómeros, de modo especialmente preferente acrilato de dihidrodiciclopentadienilo en forma de una mezcla de isómeros.

Sobre la envoltura de injerto (C2) se aplica a su vez otra envoltura de injerto (C3), que presenta los monómeros (C31) y (C32). Los monómeros (C31) son los ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico, en el caso de los monómeros (C32) se trata de ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico.

Como éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico (monómero C31), según la invención se emplea metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo, metacrilato de n-, i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo o metacrilato de 2-etilhexilo, siendo especialmente preferente metacrilato de metilo, así como mezclas de estos monómeros.

Como ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico (monómeros C32), se puede emplear acrilato de metilo (MA), acrilato de etilo, acrilato propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo o acrilato de 2-etilhexilo, siendo especialmente preferente acrilato de metilo, así como mezclas de estos monómeros entre sí.

ES 2 317 585 T3

La obtención de ambas envolturas de injerto (C2) y (C3) se efectúa en presencia del núcleo (C1) según métodos conocidos por la literatura, en especial mediante polimerización en emulsión (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol- 1, páginas 401 y siguientes). Mediante el denominado régimen de germinación aplicado en este caso, en la obtención de ambas envolturas de injerto no se forman nuevas partículas. Además, el régimen de germinación posibilita determinar el número y tipo de partículas en ambas etapas de injerto mediante la cantidad y tipo de emulsionante empleado. La polimerización en emulsión se desencadena habitualmente mediante iniciadores de polimerización.

En la polimerización en emulsión se pueden emplear emulsionantes ionógenos y no ionógenos.

Los emulsionantes apropiados son, a modo de ejemplo, sulfosuccinato dioctilsódico, lauril sulfato sódico, dodecilo-benceno sulfonato sódico, sulfonatos de alquilfenoxipolietileno, y sales de ácidos carboxílicos y sulfónicos de cadena larga.

Como emulsionantes no iónicos son apropiados, a modo de ejemplo, poliglicoléteres de alcoholes grasos, poliglicoléteres de alquilarilo, monoetanolamidas de ácido graso, así como amidas y aminas de ácido graso etoxiladas.

Referido al peso total del copolímero de injerto en emulsión, la cantidad de emulsionante total se sitúa preferentemente en un 0,05 hasta un 5% en peso.

Como iniciadores de polimerización se pueden emplear peroxodisulfatos amónicos y alcalinos, como peroxodisulfato potásico, así como sistemas de combinación de iniciadores, como persulfato sódico, hidrosulfito sódico, persulfato potásico, formaldehídos sulfoxilato sódico y peroxodisulfato potásico, ditionita sódica-sulfato de hierro II, pudiéndose situar la temperatura de polimerización a 50 hasta 100°C en el caso de peroxodisulfatos amónicos y alcalinos a activar por vía térmica, y por debajo, aproximadamente en el intervalo de 20 a 50°C, en el caso de combinaciones de iniciador que son eficaces como sistemas Redox.

La cantidad de iniciador total se sitúa preferentemente entre un 0,02 y un 1,0% en peso, referido al polímero en emulsión acabado.

Tanto en la obtención de las bases, es decir del núcleo (C1), como también en la obtención de ambas etapas de injerto, es decir, de ambas envolturas de injerto (C2) y (C3), se pueden emplear además reguladores de polimerización. Como regulador de polimerización sirven, entre otros, alquilmercaptanos, como por ejemplo n- o terc-dodecilmercaptano. Los reguladores de polimerización se emplean habitualmente en una cantidad de un 0,01 a un 1,0% en peso, referido a la etapa respectiva.

Por lo demás, el copolímero de injerto en emulsión a emplear según la invención se obtiene de modo que se dispone una mezcla acuosa, constituida por monómeros, reticulante, emulsionante, iniciador, regulador y un sistema tampón, en un reactor inertizado con nitrógeno, se inertiza en frío bajo agitación, y después se lleva a la temperatura de polimerización en el transcurso de 15 a 120 minutos. A continuación se polimeriza hasta una conversión de al menos un 95%. Monómeros, reticulante, emulsionante, iniciador y regulador se pueden alimentar también completa o parcialmente como alimentación al depósito acuoso.

En caso dado, tras un tiempo de reacción de 15 a 120 minutos, las etapas (C2) y (C3) se generan mediante polimerización en emulsión bajo alimentación de los monómeros en presencia de la etapa (C1) ya formada.

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se distinguen además, entre otras cosas, porque la proporción ponderal de la primera envoltura de injerto (C2) respecto a la segunda envoltura de injerto (C3) se sitúa en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 2.

El aislamiento del copolímero de injerto en emulsión a partir del látex obtenido se efectúa de modo conocido mediante precipitación, filtración, y su siguiente secado. Para la precipitación se pueden emplear, a modo de ejemplo, disoluciones acuosas de sales inorgánicas, como cloruro sódico, sulfato sódico, sulfato de magnesio y cloruro de calcio, disoluciones acuosas de sales de ácido fórmico, como formiato de magnesio, formiato de calcio y formiato de cinc, disoluciones acuosas de ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico y fosfórico, así como disoluciones acuosas amoniacales y amínicas, así como otras disoluciones alcalinas, por ejemplo de hidróxido sódico y potásico. No obstante, la precipitación se puede efectuar también mediante métodos físicos, a modo de ejemplo precipitación por congelación, precipitación por cizallamiento, precipitación por vaporización.

El secado se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante secado por congelación, pulverizado, lecho fluidizado o aire circulante.

El copolímero de injerto en emulsión precipitado se puede elaborar subsiguientemente también sin secado.

El copolímero de injerto (C) presenta preferentemente un índice de hinchamiento QI de 10 a 40, en especial de 12 a 35. El índice de hinchamiento se determina en este caso mediante medida de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente.

ES 2 317 585 T3

Como aditivos habituales (D) entran en consideración aquellas sustancias que se disuelven convenientemente en los componentes (A), (B) y (C), o bien son miscibles convenientemente con los mismos. Los aditivos apropiados son, entre otros, colorantes, estabilizadores, agentes engrasantes y antiestáticos.

5 La obtención de las masas de moldeo según la invención a partir de los componentes (A), (B) y (C), y en caso deseado (D) se efectúa según procedimientos conocidos por el especialista, a modo de ejemplo mediante mezclado de los componentes en la fusión con dispositivos conocidos por el especialista a temperaturas en el intervalo de 200 a 300°C, en especial a 200 hasta 280°C.

10 En una forma de ejecución preferente, las masas de moldeo termoplásticas según la invención están caracterizadas porque la suma de la diferencia de índice de refracción (n_D -C) del componente total (C) y el índice de refracción (n_D -AB) de la matriz total de componentes (A) y (B) se sitúa en el intervalo de 0,003 a 0,008, en especial en el intervalo de 0,004 a 0,007.

15 Los citados índices de refracción se pueden determinar respectivamente según los métodos aún citados a continuación (véase ejemplos).

A partir de las masas de moldeo termoplásticas según la invención se pueden obtener piezas moldeadas principalmente mediante moldeo por inyección o moldeo por soplado. No obstante, las masas de moldeo termoplásticas se pueden también prensar, calandrar, extrusionar o moldear en vacío.

25 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se distinguen porque presentan propiedades ópticas mejoradas adicionalmente, en especial una dispersión lumínica más reducida, en el caso de mantenimiento sensible de buenas propiedades mecánicas.

Ejemplos

30 En los siguientes ejemplos según la invención, y en los ejemplo comparativos, se obtuvieron respectivamente masas de moldeo termoplásticas, y se determinaron las siguientes propiedades:

Índice de refracción n_D [adimensional]

35 Los índices de refracción (n_D -C) y (n_D -AB) se midieron en láminas que se presentaron previamente a partir de los respectivos polímeros (C) o mezclas de polímeros a partir de los componentes (A) y (B) en una prensa IWK a 200°C y una presión de 3 - 5 bar 2 min., y finalmente se prensaron de modo subsiguiente a 200°C y 200 bar 3 min.. Las medidas se llevaron a cabo a 20°C con un reflectómetro Abbe, según el método para la medida del índice de refracción en cuerpos sólidos (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 2/1, página 486, editor E. Foerst; Urban & Schwarzenberg, Munich - Berlín 1961).

Fluidez MVI [ml/10 min]

45 Como medida de la fluidez se determinó el índice de volumen de fusión MVI 220/10 según DIN EN ISO 1133.

Resiliencia a_k [kJ/m²]

50 La resiliencia a_k se determinó según ISO 179 1eA(F) a 23°C.

Trabajo de deterioro Ws [Nm]

55 El trabajo de deterioro se determinó en placas con las dimensiones 60 mm x 60 mm x 2 mm (longitud x anchura x altura) según ISO 6603.

Transmisión [%]

60 La transmisión se determinó según DIN 53236 en placas con un grosor de 2 mm.

Neblina [%]

65 Como medida de la dispersión lumínica se determinó el valor de neblina según ASTM D 1003 en cuerpos de ensayo con un grosor de 2 mm.

ES 2 317 585 T3

Tamaño medio de partícula D_{50}

El tamaño medio partícula D_{50} y la distribución de tamaños de partícula de los núcleos de copolímero de injerto (C1) se determinaron mediante valoración de imágenes de registros al microscopio electrónico de transmisión (“TEM”). En este caso se empleó el software análisis 3.0, y los núcleos (C1) se aproximaron a productos circulares. Se determinaron los diámetros de partícula de al menos 500 núcleos (C1), el valor medio de estas determinaciones es el tamaño medio de partícula D_{50} . La distribución de tamaños de partícula se clasificó cualitativamente como monomodal, bimodal o polimodal por medio del histograma obtenido.

Obtención de las masas de moldeo

Como componente A se empleó un copolímero constituido por un 95,5% en peso de metacrilato de metilo y un 4,5% en peso de acrilato de metilo con un índice de viscosidad VZ de 70 ml/g (determinado como disolución al 0,5% en peso en dimetilformamida a 23°C según DIN 53727) y un índice de refracción de 1,4921.

Como componente B se empleó un copolímero constituido por un 81% en peso de estireno y un 19% en peso de acrilonitrilo con un índice de viscosidad VZ de 62 ml/g (determinado como disolución al 0,5% en peso en dimetilformamida a 23°C según DIN 53727) y un índice de refracción de 1,5732.

Como componente C se emplearon los siguientes cauchos:

C-I

Polímero de injerto con un 60% en peso (referido al polímero de injerto C-I) de un núcleo de injerto constituido por butadieno y estireno (76% en peso de butadieno y 24% en peso de estireno, referido al peso del núcleo de injerto) y un 20% en peso (referido al polímero de injerto C-I) de una primera envoltura de injerto de estireno y metacrilato de metilo (90% en peso de estireno y 10% en peso de metacrilato de metilo, referido al peso de la primera envoltura de injerto) y un 20% en peso (referido al polímero de injerto C-I) de una segunda envoltura de injerto de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (97% en peso de metacrilato de metilo y 3% en peso de acrilato de etilo, referido al peso de la segunda envoltura de injerto). El índice de refracción del caucho se determinó en 1,5371. El tamaño medio de partícula D_{50} del caucho de injerto ascendía a 365 nm en el caso distribución de tamaños de partícula monomodal.

C-V-I (componentes llamados -V- no son correspondientes a la invención, y sirven como comparación)

Polímero de injerto con un 50% en peso (referido al polímero de injerto C-V-I) de un núcleo de injerto constituido de butadieno y estireno (76% en peso de butadieno y 24% en peso de estireno, referido al peso del núcleo de injerto) y un 30% en peso (referido al polímero de injerto C-V-I) de una primera envoltura de injerto de estireno (100% en peso de estireno, referido al peso de la primera envoltura de injerto) y un 20% en peso (referido al polímero de injerto C-V-I) de una segunda envoltura de injerto de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (98% en peso de metacrilato de metilo y 2% en peso de acrilato de etilo, referido al peso de la segunda envoltura de injerto). El índice de refracción del caucho se determinó en 1,540. El tamaño medio de partícula del núcleo de caucho ascendía a 45 nm en el caso distribución de tamaños de partícula monomodal.

C-V-II (componentes llamados -V- no son correspondientes a la invención y sirven como comparación)

Polímero de injerto con un 50% en peso (referido al polímero de injerto C-V-II) de un núcleo de injerto constituido de butadieno y estireno (76% en peso de butadieno y 24% en peso de estireno, referido al peso del núcleo de injerto) y un 30% en peso (referido al polímero de injerto C-V-II) de una primera envoltura de injerto de estireno (100% en peso de estireno, referido al peso de la primera envoltura de injerto) y un 20% en peso (referido al polímero de injerto C-V-II) de una segunda envoltura de injerto de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (98% en peso de metacrilato de metilo y 2% en peso de acrilato de etilo, referido al peso de la segunda envoltura de injerto). El índice de refracción del caucho se determinó en 1,540. El tamaño medio de partícula del núcleo de caucho ascendía a 155 nm en el caso distribución de tamaños de partícula monomodal.

De las partes en peso de los componentes A, B y C indicadas en la tabla 1 se obtuvieron las masas de moldeo representadas en la tabla 1 en una fusión a temperaturas de 250°C. La elaboración para dar cuerpos de ensayo se efectuó a 250°C de temperatura de masa y 60°C de temperatura de herramienta, si no se indica lo contrario. La obtención de las varillas normalizadas para ensayos de resiliencias se efectuó también a 230°C y 270°C de temperatura de masa.

TABLA 1

Número de ensayo*	V-1	V-2	V-3	V-4	5	6	V-7
Componentes*:							
A	27	31	27	30,45	35,56	36,54	38,5
B	37	33	37	39,55	34,44	33,46	31,5
C-I	-	-	-	30,0	30,0	30,0	30,0
C-V-I	5,4	5,4	-	-	-	-	-
C-V-II	30,6	30,6	36	-	-	-	-
D₅₀ [nm]	bi	bi	155	365	365	365	365
TGV**	bi	bi	mono	mono	mono	mono	mono
Δn***	0,001	0,0061	0,0014	0,001	0,005	0,007	0,0085
Propiedades:							
MVI [ml/10']	12	14,5	16,2	16,9	17,1	16,6	17,3
ak 230°C [kJ/m²]	6,3	5,8	5,8	12,5	12,8	12,7	12,4
250°C [kJ/m²]	10,8	9,1	9,5	12,9	13,1	13,3	12,9
270°C [kJ/m²]	11,0	9,3	9,4	13,2	13,4	13,1	13,2
Ws [Nm]	12,7	14,7	15,2	16,1	15,8	17,0	16,2
T [%]	88,5	85,7	86,3	84,9	89,5	88,6	87,2
Neblina [%]	4,7	10,1	10,1	11,3	3,7	5,1	9,2
* componentes o ensayos llamados - V- no son correspondientes a la invención y sirven como comparación							
** distribución de tamaño de partícula: mono = monomodal, bi = bimodal							
*** suma de la diferencia de índices de refracción (n _D -C) del componente total (C) y el índice de refracción (n _D -AB) de la matriz total de componentes (A) y (B)							

Los ejemplos demuestran que las masas de moldeo según la invención poseen muy buena tenacidad, fluidez y propiedades ópticas (transparencia elevada, neblina reducida). Por el contrario, los ensayos comparativos con cauchos menores muestran el comportamiento conocido, es decir, neblina más reducida en el caso de Δn aproximadamente 0. Sorprendentemente, las masas de moldeo según la invención no muestran dependencia de la resiliencia con las condiciones de elaboración.

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas que contienen una mezcla constituida por

(A) un 30 a un 69% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un polímero de metacrilato de metilo, obtenible mediante polimerización de una mezcla constituida por

(A1) un 90 a un 100% en peso, referido a (A), de metacrilato de metilo, y

(A2) un 0 a un 10% en peso, referido a (A), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico y

(B) un 30 a un 69% en peso, referido a la suma de los componentes (A), (B) y (C), de un copolímero obtenible mediante polimerización de una mezcla, constituida por

(B1) un 75 a un 88% en peso, referido a (B), de un monómero aromático vinílico, y

(B2) un 12 a un 25% en peso, referido a (B), de un cianuro de vinilo, y

(C) un 1 a un 40% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C), de un copolímero de injerto, obtenible a partir de

(C1) un 60 a un 90% en peso, referido a (C), de un núcleo, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros, constituida por

(C11) un 65 a un 89,9% en peso, referido a (C1), de un 1,3-dieno,

(C12) un 10 a un 34,9% en peso, referido a (C1), de un monómero aromático vinílico,

(C13) un 0,1 a un 5% en peso, referido a (C1), de un polímero de aglomeración, y

(C2) un 5 a un 20% en peso, referido a (C) de una primera envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros constituida por

(C21) un 30 a un 39% en peso, referido a (C2), de un monómero aromático vinílico,

(C22) un 61 a un 70% en peso, referido a (C2), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico, y

(C23) un 0 a un 3% en peso, referido a (C2), de un monómero reticulante, y

(C3) un 5 a un 20% en peso, referido a (C), de una segunda envoltura de injerto, obtenible mediante polimerización de una mezcla de monómeros constituida por

(C31) un 70 a un 98% en peso, referido a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido metacrílico y

(C32) un 2 a un 30% en peso, referido a (C3), de un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido acrílico, y

(D) en caso dado aditivos habituales en cantidades de hasta un 20% en peso, referido a la suma de componentes (A), (B) y (C),

con la condición de que la proporción ponderal de (C2) y (C3) se sitúe en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 2, **caracterizadas** porque

- el núcleo (C1) presenta una distribución de tamaños de partícula monomodal,
- el tamaño medio de partícula D_{50} del núcleo (C1) (determinado según el método citado en la descripción) se sitúa en el intervalo de 300 a 400 nm, y
- la suma de la diferencia de índice de refracción (n_D -C) del componente total (C) y el índice de refracción (n_D -A-B) de la matriz total de los componentes (A) y (B) se sitúa en el intervalo de 0,003 a 0,008, determinándose los índices de refracción respectivamente según los métodos citados en la descripción.

2. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el tamaño medio de partícula D_{50} del núcleo (C1) (determinado según el método citado en la descripción) se sitúa en el intervalo de 320 a 380 nm.

ES 2 317 585 T3

3. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas** porque la suma de la diferencia de índice de refracción (n_D -C) del componente total (C) y el índice de refracción (n_D -A-B) de la matriz total de los componentes (A) y (B) se sitúa en el intervalo de 0,004 a 0,007, determinándose los índices de refracción respectivamente según los métodos citados en la descripción.

4. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque se emplea estireno como monómero aromático vinílico.

5. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, presentando el copolímero de injerto (C) un índice de hinchamiento QI de 10 a 40, determinándose el índice de hinchamiento QI según los métodos citados en la descripción.

6. Procedimiento para la obtención de masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los componentes (A), (B) y (C), y en caso dado (D) se mezclan en la fusión.

7. Empleo de las masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la obtención de cuerpos moldeados.

8. Cuerpos moldeados que contienen masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5.