

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 651**

51 Int. Cl.:

C08L 33/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2006** **E 14184653 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020** **EP 2924073**

54 Título: **Mezclas acrílicas**

30 Prioridad:

25.04.2005 GB 0508255

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
01.07.2021

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL UK LIMITED (100.0%)
Cassel Works, New Road
Billingham TS23 1LE, GB

72 Inventor/es:

FRASER, IAN y
ROBINSON, IAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 837 651 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

Mezclas acrílicas

La presente invención se refiere a mezclas acrílicas, más específicamente a mezclas de polímeros acrílicos de peso molecular bajo con polímeros acrílicos de peso molecular alto.

- 5 Mejorar la procesabilidad de los polímeros acrílicos para diversas aplicaciones es un área de investigación importante con muchos beneficios comerciales. La procesabilidad de los polímeros puede mejorarse, en general, aumentando el índice de flujo de fusión (MFI, por sus siglas en inglés) y en la industria de los materiales acrílicos esto se ha efectuado añadiendo diversos copolímeros como acrilatos de alquilo o ácido metacrílico a un polímero de PMMA (poli(metacrilato de metilo, por sus siglas en inglés)) de alto peso molecular. Aunque puede conseguirse aumentar el MFI de esta manera, su aumento también da como resultado una reducción significativa en la temperatura de transición vítrea del polímero de PMMA con la consiguiente restricción en su rango de aplicaciones, como las que requieren una resistencia a temperaturas entre moderadas y altas.

- 10 En el documento EP 0588147 se describe un procedimiento de mezcla de dos fases principalmente para uso con poliolefinas. El uso del procedimiento de mezcla de dos fases es para eliminar los problemas de ojo de pez en el producto final. No se proporcionan pesos moleculares específicos.

Hwang y Cho, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Pohang, en una descripción en internet titulada «Effect of chain entanglement on the bulk strength of glass polymer» indican la determinación de la densidad crítica de enmarañamientos de cadenas usando estimaciones de la tenacidad a la fractura. Concluyen que el uso de PMMA de bajo peso molecular afecta de manera adversa a la energía de fractura del polímero.

- 20 En el documento WO 086/05503 se describen mezclas de acrilatos de alquilo de pesos moleculares altos y bajos que se producen a partir del mismo monómero. Los (alquil)acrilatos de alquilo solo se mencionan como componentes de comonómeros de un copolímero de peso molecular alto o bajo. En el documento se hace referencia al uso de estas mixturas para adhesivos sensibles a la presión.

- 25 En el documento JP 56-008476 se describe una composición de adhesivo sensible a la presión hecha mezclando (A) compuesto acrílico de peso molecular bajo como PMMA y (B) un polímero acrílico. Se reivindica que la composición proporciona mejor adhesión a superficies rugosas.

- 30 En el documento JP 07-174133 se describen mezclas de pesos moleculares bajos y altos incluidos (alquil)acrilatos de alquilo como el componente de peso molecular alto. El contenido de peso molecular alto es menor que el contenido de peso molecular bajo. La utilidad de las mezclas está relacionada con rollos de dureza baja. El aditivo de peso molecular bajo puede seleccionarse entre

ablandadores

plastificantes

agentes de pegajosidad

oligómeros

- 35 o lubricantes

En el documento JP 07-174189 se describe un sistema similar al del documento JP 07-174133, pero se aplica para mejorar el desempeño de amortiguación de vibraciones.

- 40 En el documento JP 54-23539 se describe un tóner con un colorante, un copolímero acrílico y opcionalmente polímero vinílico. El copolímero comprende preferiblemente: (a) metacrilatos como el metacrilato de metilo, (b) monómero vinílico y (c) metacrilato de glicidilo (metacrilato de 2,3-epoxipropilo).

- 45 En el documento EP 0144140 se describe una mezcla para mixturar con bentonita como lodo de perforación. La mezcla comprende un polímero aniónico o no iónico soluble en agua de peso molecular bajo y un polímero aniónico de peso molecular alto. El componente de peso molecular bajo está por debajo de aproximadamente 50 K (página 2, línea 31) y el componente de peso molecular alto está por encima de aproximadamente 500 K. Los polímeros de ácido acrílico se proporcionan como ejemplos de los componentes de peso molecular bajo (página 2, línea 18) que tienen pesos moleculares de hasta 40 K. Los acrilatos de alquilo (C₁₋₄) inferiores se proporcionan como ejemplos generales y se proporcionan específicamente ácido acrílico y ácido metacrílico. La presencia de grupos ácidos puede favorecer la solubilidad. No se describen mezclas de (alquil)acrilato de alquilo.

- 50 En el documento EP 1189987 B1 se menciona que una serie de propiedades particulares incluido el reblandecimiento de Vicat deseable puede conseguirse usando polímeros acrílicos de pesos moleculares altos modificados por impacto a base de poli(met)acrilato reticulados mezclados con polímeros acrílicos de pesos moleculares inferiores.

En el documento US 6,388,017 se hace referencia a un procedimiento para poner en contacto un polímero a base de etileno con distribución estrecha de peso molecular con un peso molecular alto tal que hay el 0.1% → 10% en peso de moléculas con peso molecular mayor que 1 millón. Se menciona la mezcla como una ruta posible aunque se prefiere la copolimerización. En los documentos US 5,306,775; US 5,319,029 y US 5,380,803 se describen mezclas de poliolefinas de pesos moleculares altos y bajos para mejorar la resistencia al agrietamiento, la claridad, etc.

En el documento FR 2749591 se describe una composición de limpieza para un equipo de tratamiento de plástico. Hay dos componentes de PMMA:

(a) 95-25% p/p de un componente de PMMA no termoplástico de peso molecular alto y

(b) 5-75% p/p de un PMMA termoplástico.

En la descripción, el término peso molecular alto se define como «peso molecular promedio mayor que 500 [K], preferiblemente mayor que 1000 [K] dalton...».

De manera similar, la descripción define el término «[PMMA] termoplástico... que significa un [PMMA] que tiene un peso molecular promedio de 50 [K] a 200 [K]...». El PMMA no termoplástico es probable que permanezca como sólido durante el procedimiento de limpieza.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de polímero acrílico según la reivindicación 1.

La primera unidad de polímero de HMWA y la segunda unidad de polímero de LMWA son iguales, es decir, si la primera unidad de polímero es (met)acrilato de metilo la segunda unidad de polímero es (met)acrilato de metilo, etc. Asimismo, preferiblemente, la primera unidad de copolímero y la segunda unidad de copolímero son iguales, es decir, si la primera unidad de copolímero es acrilato de etilo la segunda unidad de copolímero es acrilato de etilo, etc. Preferiblemente, la relación de la primera unidad de polímero a la primera unidad de copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la relación de la segunda unidad de polímero a la segunda unidad de copolímero, más preferiblemente dentro de $\pm 20\%$, lo más preferiblemente dentro de $\pm 10\%$.

Preferiblemente, la relación en peso de HMWA : LMWA en la composición es mayor que 1 : 1, más preferiblemente, al menos 6 : 5, lo más preferiblemente, al menos 7 : 3.

Preferiblemente, la composición de polímero acrílico comprende, basado en el peso de la composición de polímero acrílico, hasta el 55% p/p de LMWA y al menos el 40% p/p de HMWA, más preferiblemente, hasta el 15% p/p de LMWA y al menos el 50% p/p de HMWA, lo más preferiblemente, hasta el 10% p/p de LMWA y al menos el 60% p/p de material de HMWA.

Por mezcla de masa fundida se quiere decir una composición que ha sido producida por el método de mezclado de masa fundida. Por mezclado de la masa fundida se quiere decir un método para mixturar masa fundida que reduce la falta de uniformidad de una composición binaria (o superior) de diferentes polímeros (incluidos los polímeros que solo difieren entre sí con respecto a su peso molecular). El mecanismo de mixtura es para inducir movimiento físico de los ingredientes a una temperatura elevada (preferiblemente, $T >$ transición vítrea, T_g , para todos los componentes poliméricos). Esto implica asegurar una mixtura suficientemente distributiva y dispersiva para permitir que los constituyentes en la mezcla se consideren homogéneos. Esto requiere, por consiguiente, que los polímeros experimenten mixtura convectiva por flujo laminar durante un tiempo suficientemente prolongado de manera que el tiempo de permanencia de los polímeros en el procedimiento de mixtura exceda del tiempo para conseguir la homogeneización por ese procedimiento. (Preferiblemente, la buena práctica asegura que el tamaño y la forma de los componentes poliméricos que se tienen que mixturar sean muy similares, favoreciendo así a la mixtura dispersiva). Los procedimientos de mixtura adecuados pueden incluir extrusión con tornillo único o doble o por el procedimiento con tornillo de alimentación en moldeado por inyección.

Dicha definición excluirá el uso de mezcla mediante solo presión (incluso si la temperatura aumentara muy por encima de la temperatura de transición vítrea) o mezcla por mixtura en disolución y evaporación eventual (C. Rauwendaal Polymer Extrusion Hanser Publishers, Múnich (1994) ISBN 3 - 446 - 17960 - 7; página 322 y J. M. Deely and K. F. Wissbrun Melt Rheology and its role in plastics processing, Theory and Applications Van Nostrand Reinhold, Nueva York (1990) ISBN 0-442-22099-5; página 480).

Las referencias a M_e en la presente memoria deben considerarse para determinar la caracterización de la reología torsional de la masa fundida.

Dicha caracterización se lleva a cabo según ASTM D4440. Específicamente, debe asumirse que M_e se tiene que determinar para una muestra de polímero como sigue: antes del montaje en el reómetro de torsión, se preparan discos de preforma sólidos y se secan en un horno a vacío durante la noche a 70 °C, para eliminar la humedad residual. Después se montan entre placas paralelas de 25 mm de diámetro, en un reómetro rotacional Rheometrics RDAII.

El banco de ensayo superior se baja de manera que toque el banco del fondo a aproximadamente la misma fuerza normal que experimenta durante el ensayo. El indicador de la abertura se pone a cero entonces. Después se eleva el banco de ensayo superior y se pone el disco de la muestra sobre el banco de ensayo del fondo.

La placa se baja suavemente sobre la superficie del disco y después se calienta a una temperatura de típicamente 140 °C, al tiempo que se mantiene la configuración de la abertura para un disco de muestra de 2 mm de espesor. Una vez que se ha fundido de manera visible el disco de polímero, se recorta la muestra de polímero en exceso que sale del lado del cono y la placa, usando un cuchillo afilado. Las frecuencias de torsión entre 0.01 rad/s y 100 rad/s a una amplitud de deformación fijada del 5% se aplican entonces a la muestra por el reómetro a esta temperatura fijada. Durante este barrido de frecuencia, el módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento (elástico) y el módulo $G''(\omega)$ de pérdida (viscoso) se determinan a cada frecuencia.

La temperatura de la masa fundida se aumenta después a un valor típicamente entre 20 °C y 30 °C mayor que anteriormente, repitiéndose el procedimiento experimental. Las mediciones normalmente se hicieron a 230 °C, hasta una temperatura máxima de típicamente 250 °C.

La medición de los módulos de almacenamiento y de pérdida permite el cálculo de la viscosidad del complejo $\eta^*(\omega)$ usando la relación estándar (ref. LA Utraki Polymer Alloys and Blends, p. 134 Hanser Publishers (1990)): -

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}}{\omega} \quad [4a]$$

Los módulos de almacenamiento y de pérdida se sometieron después a superposición tiempo-temperatura a una temperatura de referencia de 230 °C usando el programa informático Shiftt.exe, descrito conceptualmente y con código de fuente enumerado por G. V. Gordon y M. T. Shaw Computer Programs for Rheologists, Hanser Publishers (1994).

Las «curvas maestras» resultantes se desplazaron a una temperatura de referencia de 230 °C, asumiéndose una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 100 °C, usando $\tan \delta$ ($G''(\omega)/G'(\omega)$) o el módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento como los espectros de referencia para superponer.

En las figuras [1-3] a continuación se proporciona un ejemplo de datos reológicos básicos para una muestra de ensayo antes y después de la superposición a la curva maestra.

Figura [1]: Datos de reología torsional para una muestra de ensayo medida entre 0.01 Hz y 100 Hz y entre 140 °C y 250 °C.

Figura [2]: Datos de reología torsional en forma de «curva maestra» para la muestra de ensayo, superpuesta a 230 °C. Esto muestra el espectro reológico completo para este polímero entre las frecuencias de 10^{-2} rad/s a 10^7 rad/s.

Determinación del peso molecular de enmarañamiento de curvas maestras.

El peso molecular de enmarañamiento está relacionado con el módulo de cizallamiento *plateau*, determinado a partir de los datos como se muestra en la figura (2) según la relación:

$$M_e = k \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad [8]$$

Donde ρ es la densidad de un polímero a la temperatura T. Los valores para el polímero de PMMA a temperaturas específicas se encuentran en F. N. Cogswell Polymer Melt Rheology. Apéndice 9, p. 156,

Woodhead Publishing Ltd 1997), G_N^0 es el módulo *plateau* y R es la constante de los gases ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y k es una constante cuyo valor es 4/5 (definiciones de las constantes de espaciamiento y de tiempo de enmarañamiento en el modelo de tubo RG Larson et al., *Journal of Rheology*, 47, p. 809 (2003)).

El módulo *plateau* puede obtenerse a partir de la curva maestra como el valor del módulo $G'(\omega)$ de almacenamiento de donde $\tan \delta$ alcanza un mínimo local (véase S. Wu 'Chain Structure and entanglements' *Journal of Polymer Science: Pt B Polymer Physics* 27, p. 723 (1989))

$$G_N^0 = G'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow \tan \delta = \min} \quad [9]$$

Así, tomando los datos en la figura (2) y representando gráficamente la función $\tan \delta$ se permite la identificación de G_N^0 .

Figura [3]. Módulo *plateau* G_N^0 calculado a partir de $G'(\omega)$ a $\tan \delta (=G''(\omega)/G'(\omega))$ mín. usando el conjunto de datos en la figura [2]. G_N^0 por esta definición es 0.46 MPa.

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención son composiciones termoplásticas y no termoeestables. Preferiblemente, las mezclas de masa fundida son mezclas de masa fundida homogéneas.

La composición puede incluir opcionalmente un segundo componente o componente adicional de HMWA (definido de la misma manera que el primer HMWA anterior) que tiene un peso molecular promedio ponderal mayor que el LMWA, pero que puede ser menor o mayor que el otro o los otros componentes de HMWA. Este segundo componente o componente adicional puede estar presente a una concentración, basada en la composición de polímero acrílico, de al menos el 5% p/p, más preferiblemente, al menos el 10% p/p, lo más preferiblemente, al menos el 15% p/p. Preferiblemente, el segundo HMWA o adicional tiene un peso molecular promedio ponderal menor que el del primer componente de HMWA. De otro modo, el segundo HMWA o adicional puede incluir cualquiera de las características preferidas del primer HMWA incluida cualquier relación relativa al LMWA como las de la naturaleza y la proporción de la tercera unidad de polímero y unidad de copolímero con respecto a la segunda unidad de polímero y unidad de copolímero de LMWA.

Además, preferiblemente, la primera unidad de polímero de HMWA y la unidad de polímero tercera o adicional del HMWA segundo o adicional son iguales. Preferiblemente, la primera unidad de copolímero y la tercera unidad de copolímero son iguales. Preferiblemente, la relación de la primera unidad de polímero a la primera unidad de copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la relación de la tercera unidad de polímero a la tercera unidad de copolímero, más preferiblemente, dentro de $\pm 20\%$, lo más preferiblemente dentro de $\pm 10\%$.

El HMWA (incluido el componente de HMWA segundo o adicional si hay) puede estar presente, basado en el peso total de la composición de polímero acrílico, a una concentración de hasta el 99% p/p, más preferiblemente, hasta el 96% p/p, lo más preferiblemente, hasta el 94% p/p.

El LMWA puede estar presente, basado en el peso total de la composición de polímero acrílico, a una concentración de al menos el 1% p/p, más preferiblemente al menos el 2% p/p, lo más preferiblemente al menos el 4% p/p.

El LMWA puede estar presente, basado en el peso total de la composición de polímero acrílico, en el intervalo de 1-60% p/p, más preferiblemente 2-55% p/p, lo más preferiblemente 4-51% p/p, específicamente 4-40% p/p, más específicamente 4-30% p/p.

El HMWA (incluido el componente de HMWA segundo o adicional si hay) puede estar presente, basado en el peso total de la composición de polímero acrílico, en el intervalo de 99-40% p/p, más preferiblemente 98-49% p/p, lo más preferiblemente, 98-70% p/p, específicamente 98-45% p/p, más específicamente 96-49% p/p, lo más específicamente 96-60% p/p o 96-70% p/p.

El HMWA y LMWA pueden formar juntos el 90% p/p, más preferiblemente, el 95% p/p, lo más preferiblemente, el 99% p/p, especialmente, sustancialmente el 100% p/p de los componentes derivados de monómero acrílico de la composición de polímero acrílico.

El LMWA tiene un peso molecular promedio ponderal (Mp) en exceso de 11 K dalton, más preferiblemente en exceso de 15 k dalton, lo más preferiblemente, en exceso de 20 K dalton. En algunas realizaciones, puede estar en exceso de 50 k o incluso 70 k.

Preferiblemente, el LMWA tiene un Mp menor que 150 K, más preferiblemente, menor que 70 K, lo más preferiblemente, menor que 65 K. Un Mp especialmente preferido para el LMWA es menor que 40 k, incluso especialmente preferido menor que 25 k.

Los límites superiores y los límites inferiores como se define en la presente memoria para Mp del LMWA y el Mp del HMWA pueden combinarse en cualquier combinación respectiva.

Preferiblemente, el HMWA tiene un Mp en exceso de 50 K dalton, más preferiblemente, en exceso de 70 K dalton, lo más preferiblemente, en exceso de 85 K dalton.

El primer componente de HMWA puede tener un Mp en exceso de 100 K, más preferiblemente, 120 K, lo más preferiblemente, 140 K, mientras que el componente de HMWA segundo o adicional puede tener un Mp en exceso de 50 k, más preferiblemente en exceso de 60 k, lo más preferiblemente en exceso de 70 K.

Preferiblemente, la unidad de copolímero primera o segunda de (alquil C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y/o ácido (alquil C₀-C₈)acrílico, si hay, comprende hasta el 15% p/p del copolímero de (alquil)acrilato de alquilo, más preferiblemente hasta el 10% p/p, lo más preferiblemente, hasta el 8% p/p. La unidad de copolímero primera o segunda puede ser polímero de (alquil C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ o ácido (alquil C₀-C₈)acrílico o una combinación de los mismos y puede estar presente a niveles independientes en el LMWA o el HMWA. Preferiblemente, un contenido mayor que el 80% p/p del HMWA o el LMWA es el (co)polímero de (alquil)acrilato de alquilo relevante, más preferiblemente, mayor que el 90% p/p, lo más preferiblemente, mayor que el 95% p/p del LMWA o HMWA es dicho (co)polímero relevante.

Preferiblemente, el HMWA y el LMWA forman juntos un contenido mayor que el 80% p/p de la composición de polímero acrílico, más preferiblemente, al menos el 90% p/p de la composición de polímero acrílico, lo más preferiblemente, al menos el 95% p/p, especialmente el 99% o el 100% p/p de la composición de polímero acrílico.

- 5 El equilibrio de la composición de polímero acrílico y/o HMWA y/o LMWA puede consistir en aditivos adecuados, preferiblemente, aditivos no acrílicos. Preferiblemente, los aditivos constituyen un contenido menor que el 30% p/p, más preferiblemente, menor que el 20% p/p, lo más preferiblemente menor que el 10% p/p y especialmente menor que el 5% de dicha composición y/o el HMWA y/o LMWA.

- 10 Los aditivos pueden incluir estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes colorantes, agentes de control del brillo, agentes de difusión, ignífugos y lubricantes. Preferiblemente, los aditivos no incluyen agentes reticulantes. Preferiblemente, los acrilatos usados en la presente invención no incluyen grupos funcionales capaces de efectuar reticulación sustancial en la composición o en composiciones adicionales que comprendan la composición. Preferiblemente, cualquier unidad de ácido acrílico que tenga grupos hidroxilo libres presentes en la composición no actúa como agente de reticulación y no está presente en cantidad suficiente para efectuar recirculación sustancial. En particular, las composiciones de la presente invención preferiblemente no incluyen niveles sustantivos de unidades de monómero no acrílico o vinílico en las cadenas poliméricas (distintas de las unidades de monómero vinílico procedentes de monómeros acrílicos). Preferiblemente, «monómeros acrílicos» o similar como se usa en la presente memoria no incluye cualquier nivel o niveles sustantivos (por ejemplo, mayores que 1%) de monómeros de acrilonitrilo, pero no incluye monómeros sustituidos o no sustituidos de (alquil C₆-C₈) acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y monómeros de ácido (alquil C₆-C₈) acrílico. Preferiblemente, los monómeros acrílicos sustituidos o similares no incluyen ningún sustituyente (o, si es así, no tienen una concentración sustantiva en los monómeros) capaces de efectuar reticulación con el mismo sustituyente o con un sustituyente diferente en una unidad de monómero acrílico de una cadena polimérica vecina o de la misma cadena polimérica. En particular, las unidades de monómero acrílico de los polímeros y copolímeros de la presente invención no incluyen cualquier nivel sustancial de unidades de monómero con sustituyentes del grupo glicidilo o hidroxilo (distinto de ácido (alquil)acrílico). Por sustantivo como se usa anteriormente se quiere decir un contenido menor que el 5% p/p en el HMWA o LMWA, más preferiblemente, menor que el 1% p/p, lo más preferiblemente, menor que el 0.1%, especialmente, menor que el 0.01% p/p, más específicamente el 0.001% p/p.

La composición de polímero acrílico también puede formar el polímero de base de un sistema adicional, requiriéndose un polímero de base como un polímero modificado por impacto o una resina disuelta o dispersada en un disolvente.

De acuerdo con esto, la invención se extiende en un segundo aspecto a una composición acrílica que comprende:

- 30 (a) una composición de polímero acrílico según el primer aspecto de la presente invención y
(b) un disolvente adecuado.

Preferiblemente, la relación p/p disolvente (b) : polímero (a) en dicho segundo aspecto es entre 10 : 90 y 60 : 40, más preferiblemente, 20 : 80 y 50 : 50, lo más preferiblemente entre 30 : 70 y 45 : 55.

Un disolvente adecuado es acetato de n-butilo.

- 35 La modificación de mezclas modificadas por impacto de poli(met)acrilato reticulado con un componente de peso molecular bajo se conoce a niveles bajos de poli(met)acrilato reticulado. Sin embargo, sorprendentemente, los autores han descubierto propiedades ventajosas, por ejemplo, una Tg alta a niveles mucho más altos de modificadores de impacto.

- 40 De acuerdo con esto, en un tercer aspecto, la invención se extiende a una composición de polímero acrílico modificado al impacto que comprende:

- (a) un polímero de base según la composición de polímero acrílico del primer aspecto de la presente invención y
(b) un modificador de impacto de núcleo y carcasa, preferiblemente, que ha sido mezclado con esto.

Preferiblemente, la relación p/p de (a) : (b) en el tercer aspecto está entre 30 : 70 y 90 : 10, más preferiblemente, entre 40 : 60 y 80 : 20, lo más preferiblemente entre 50 : 50 y 70 : 30.

- 45 Los niveles preferidos en particular de componente (b) en la composición de polímero acrílico modificado de entrada son del orden del 7-50% p/p, más preferiblemente del 30-50% p/p, lo más preferiblemente del 32-40% p/p.

- 50 Las partículas de núcleo y carcasa adecuadas son partículas discretas hechas por copolimerización por injerto de varias etapas normalmente por técnicas de polimerización en emulsión, teniendo cada una estructura de varias capas y se usan generalmente para mejorar la resistencia al impacto de polímeros como materiales acrílicos. Está disponible una gran variedad de estas partículas que difieren en el tipo de copolímeros de los que están hechas y el número y volumen de carcasas presentes alrededor del núcleo. Típicamente, el núcleo se hace de un homo o copolímero de metacrilato y la primera carcasa proporciona el material gomoso que tiene una Tg baja, típicamente hecho a partir de un copolímero de acrilato de alquilo/estireno. Esta carcasa con frecuencia se formula proporcionando un carácter

gomoso para modificación de impacto si bien igualándose el índice de refracción para el sustrato acrílico en el que se tiene que incorporar. Un tipo preferido de copolímero para formar la carcasa se basa en acrilato de n-butilo y un comonomero aromático, por ejemplo, estireno o un derivado del mismo. Una segunda carcasa o carcasa posterior también puede estar presente. Muchas partículas de núcleo y carcasa adecuadas están comercialmente disponibles, por ejemplo, IR441 disponible de Mitsubishi Rayon Co., y algunos grados comercialmente disponibles de materiales de moldeo acrílicos incluyen materiales similares precombinados en el polímero. Una partícula de núcleo y carcasa adecuada se describe en el documento WO96/37531, cuyo contenido se incorpora por referencia, y comprende un núcleo de polímero (met)acrílico, una primera carcasa que comprende un polímero de Tg baja que comprende un 0-25% en peso de un monómero de estireno y un 75-100% en peso de un monómero acrílico, pudiendo formar el monómero (met)acrílico un homopolímero con una Tg de -75 °C a -5 °C, representando la primera carcasa al menos el 65% en volumen del volumen combinado del núcleo y la primera carcasa (cuando se determina por microscopía de transmisión electrónica, para identificar la carcasa por tinción y asumiéndose la esfericidad de las partículas y usando $\frac{4}{3} \pi r^3$ para determinar el volumen del núcleo y el núcleo/carcasa) y opcionalmente una segunda carcasa que comprende un segundo polímero (met)acrílico que puede ser igual o diferente del primer polímero (met)acrílico y el núcleo y la primera carcasa juntos contienen del 0.5% al 1.0% en peso de reticulador de injerto.

Una técnica de microscopía por transmisión electrónica adecuada e instrumento es un TEM Philips CM12.

La presente invención se refiere opcionalmente a composiciones de polímeros acrílicos que están sustancialmente exentas de modificador de resistencia al impacto procedente de poli(met)acrilatos reticulados mezclados previamente en el componente de peso molecular alto o combinados de otro modo con ello y, opcionalmente, exentas de dicho modificador de resistencia al impacto mezclado previamente en cualquiera de los componentes. De hecho, en una realización se prevé una composición de polímero acrílico exenta de modificador de impacto sustancialmente. Por sustancialmente exenta se quiere decir un contenido menor que el 1% p/p de composición de polímero acrílico de un modificador de resistencia al impacto, más preferiblemente menor que el 0.5% p/p, lo más preferiblemente menor que el 0.1% p/p.

Ventajosamente, sin embargo, la adición de un componente modificador de impacto cuando se usa en la presente invención puede llevarse a cabo en un procedimiento de un paso, es decir, el HMWA, el LMWA y el componente modificador de impacto pueden mezclarse entre sí en las cantidades apropiadas en un solo paso de mezcla de la masa fundida en donde se introducen en la fase de mezcla de la masa fundida como componentes separados.

Sin embargo, como alternativa, el componente modificador de impacto puede mezclarse previamente con el LMWA antes de la mezcla de la masa fundida del LMWA modificado al impacto con el HMWA. La ventaja de esta propuesta es que las propiedades del LMWA modificado al impacto tendrán más en común con el HMWA y de ese modo será más fácil de tratar y mezclar fundido con esto. Por esta ruta, las condiciones de mezcla óptimas como la temperatura para cada componente es probable que estén más próximas.

Por lo tanto, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de mezcla de la masa fundida de una composición de polímero acrílico modificado al impacto según el tercer aspecto de la invención que comprende los pasos siguientes:

- mezclar la masa fundida de los componentes separados siguientes en un solo paso de mezcla de la masa fundida:

un HMWA según el primer aspecto de la presente invención;

un LMWA según el primer aspecto de la presente invención

y un modificador de impacto de núcleo y carcasa.

Como una alternativa adicional más, el modificador de impacto puede mezclarse con una composición de polímero acrílico premezclado del primer aspecto o de cualquier aspecto de la invención. Ventajosamente, por este medio, una composición de polímero acrílico de la invención puede ser modificada de impacto después de la producción.

Para evitar dudas, las referencias a la mezcla o la mezcla de masa fundida en la presente memoria se incorporan opcionalmente a una fase de mezcla de volteo previa a la fase de fusión.

El HMWA y el LMWA son, preferiblemente, polímeros de fase única simples, producidos típicamente por el mismo procedimiento de polimerización. Previamente a la mezcla pueden estar en una forma cualquiera adecuada para la mezcla como perlas, bolitas o gránulos.

Los procedimientos adecuados para la producción de HMWA o LMWA incluyen polimerización en masa y polimerización en suspensión. Aunque pueden producirse el HMWA y/o LMWA por polimerización en emulsión, se prefiere que no se produzca así ya que el procedimiento introduce pasos adicionales innecesarios en el procedimiento, puede introducir polímeros de fase no única y no da como resultado fácilmente tamaños de perla o de gránulo iguales a los de HMWA/LMWA polimerizado no en emulsión.

Sorprendentemente, una mezcla de masa fundida polimérica según cualquiera de los aspectos de la presente invención tiene un índice de flujo de fusión mucho mayor (MFI) y Tg comparable cuando se compara con el HMWA en aislamiento.

Como se mantiene la Tg a una concentración comparable con la del HMWA las composiciones pueden usarse en diversas aplicaciones similares, pero con mejor procesabilidad debido al mayor MFI. Por ejemplo, puede mantenerse una procesabilidad comparable con tiempos de ciclo reducidos reduciéndose así el coste de producción. Ventajosamente, la invención también proporciona ventajas de tratamiento ya que las mezclas con alta Tg requieren menos tiempo de tratamiento, es decir, tiempo de enfriamiento durante el tratamiento. Las velocidades de enfriamiento de las partes más rápidas en la herramienta pueden conseguirse, por lo tanto, con la invención. Además, puede conseguirse integridad estructural a temperaturas finales de las partes mayores, reduciéndose eficazmente los tiempos de ciclo de enfriamiento. Una aplicación donde es ventajosa es en aplicaciones de moldeo de sección gruesa que requieren polímeros de flujo de fusión alto. Dichos polímeros de flujo de fusión alto pueden desmoldearse más rápidamente si la Tg del polímero es mayor.

De acuerdo con esto, la invención se extiende en otro aspecto al uso de los polímeros de la invención en procedimientos de moldeo y desmoldeo de sección gruesa así como a moldes de sección gruesa de composiciones de la invención. Por moldes de sección gruesa se quiere decir un espesor promedio del producto moldeado de entre 3 mm y 100 mm, más preferiblemente, entre 5 mm y 50 mm, lo más preferiblemente, entre 5 mm y 20 mm. Se prefieren especialmente secciones del orden de 5-10 mm. También se puede extender la sección gruesa a productos en donde cualquier parte de la sección sea mayor que 3 mm de la superficie más cercana del producto, más preferiblemente mayor que 4 mm, lo más preferiblemente mayor que 5 mm y específicamente mayor que 6 mm. La invención también se extiende a productos de polímero moldeado de sección gruesa producidos a partir de una composición según cualquiera de los aspectos primero, segundo y tercero de la presente invención.

Otra ventaja de la capacidad para aumentar el MFI significa que pueden producirse nuevos polímeros con propiedades únicas. Los polímeros con alta Tg / alto MFI son particularmente útiles en aplicaciones de exposición térmica como las de instalaciones de iluminación. Las aplicaciones de exposición térmica son aplicaciones que pueden exponer el producto final moldeado a temperaturas en exceso de 50 °C, más típicamente, en exceso de 70 °C. Dichas mezclas de polímero son útiles, por lo tanto, en la proporción de flexibilidad mejorada del diseño en aplicaciones de iluminación o en otras aplicaciones donde se expone el polímero a una fuente térmica cercana.

Por lo tanto, según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de polímero moldeado que comprende una composición de polímero acrílico según el primer, segundo o tercer aspectos de la presente invención. Dicho producto moldeado puede ser moldeado por inyección o moldeado por extrusión.

El aumento en MFI también debe proporcionar una viscosidad reducida en aplicaciones de recubrimiento, lo que significa que puede usarse más polímero sin aumentar la viscosidad o puede encontrarse una viscosidad reducida con la misma cantidad de polímero.

De acuerdo con esto, en un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición acrílica según cualquiera de los aspectos de la presente invención para proporcionar una composición mezclada fundida de mayor MFI o producto polimérico moldeado (cuando se compara con el HMWA no mezclado con el LMWA).

Preferiblemente, la invención también proporciona una composición mezclada fundida de Tg alta o un producto de polímero moldeado.

Puede ensayarse alta Tg y/o mayor MFI por el siguiente método. La Tg y el MFI para el polímero normal se establecen por medios convencionales. Para evitar dudas, la referencia al MFI en la presente memoria son referencias a MFI en g/10 min determinados a 230 °C con un peso de 3.8 kg según ASTM D1238-98, procedimiento A.

Se mezclan los aditivos de peso molecular bajo en el polímero normal a tal nivel que se produzca preferiblemente un aumento en el índice de flujo de fusión del polímero normal, de por ejemplo, 15 g/10 min. Si la Tg se mide para un aumento de MFI de 15 g/10 min, se encuentra experimentalmente que la Tg solo experimentará típicamente una disminución del orden de 1 °C a 15 °C, más típicamente 2-12 °C, lo más típicamente 4-10 °C, por esta ruta. Incluso con un aumento en MFI de 25 g/10 min, la Tg solo se reduce típicamente por 1-20 °C, más típicamente, 2-15 °C, lo más típicamente 4-12 °C. Preferiblemente, para cada aumento de MFI de 5 g/10 min, la reducción de Tg es menor que 5 °C, típicamente este es el caso hasta MFI muy altos, por ejemplo hasta 35 g/10 min, 40 o 45 g/10 min.

Esta mejora distingue la invención del método alternativo para aumentar el índice de flujo de fusión por la misma cantidad (por ejemplo, 15 g/10 min). Esto se hace manteniendo constante el peso molecular, pero aumentando el nivel de comonomero de acrilato usado en el copolímero. Esta estrategia alternativa produce un aumento en el MFI de 15 g/10 min a costa de la supresión en la transición vítrea del orden de más de 15 °C.

Por lo tanto, una alta Tg puede tomarse como Tg en un (co)polímero de ensayo de la invención que es mayor que el de un copolímero comparativo con el mismo MFI que procede del mismo tipo y cantidad equivalente de monómero(s) de (alquil C₁-C₈)acrilatos de alquilo C₁-C₁₂, pero una cantidad mayor de monómero(s) de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ para proporcionar de ese modo el aumento de MFI necesario y que no son un HMWA y LMWA mezclados fundidos según

la invención en donde la «cantidad equivalente» de (alquil C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ es la misma cantidad reducida por el aumento proporcionado en la cantidad de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo, por ejemplo, si el copolímero comparativo comprende el 5% p/p de acrilato de alquilo C₁-C₁₂ mayor que el polímero de ensayo, entonces el (alquil C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ en el copolímero comparativo se reduce un 5% p/p.

- 5 Preferiblemente, a un MFI de la mezcla de polímero entre 30-50 g/10 min, la T_g es preferiblemente entre 80 °C y 110 °C, más preferiblemente, entre 85 °C y 110 °C, lo más preferiblemente, entre 90 °C y 110 °C.

Las referencias a la T_g en la presente memoria deberían tomarse para determinarse usando el procedimiento DSC ASTM E1356-98, temperatura de comienzo extrapolada en el segundo recalentamiento a menos que se indique de otro modo.

- 10 Según un sexto aspecto de la presente invención se proporciona un método para producir una composición de polímero acrílico que comprende los pasos siguientes: -

a) poner en contacto un material acrílico de alto peso molecular termoplástico (HMWA) con un material acrílico de peso molecular bajo termoplástico (LMWA) y

b) mixturar dichos HMWA y LMWA una temperatura elevada hasta que se produce una mezcla de la masa fundida;

- 15 en donde dicha temperatura elevada está por encima de la temperatura de transición vítrea de tanto el HMWA como el LMWA.

Los pasos a) y b) pueden tener lugar de manera secuencial o simultáneamente. Preferiblemente, la composición de polímero acrílico es según lo definido por cualquiera de los demás aspectos de la presente invención.

La mezcla de masa fundida puede llevarse a cabo por técnicas de moldeo por extrusión o por inyección.

- 20 La invención se ilustrará ahora mediante los ejemplos adjuntos. La figura 1 muestra resultados comparativos con cantidades equivalentes de aditivos de acrilato de alquilo y de ácido metacrílico. Estos resultados también se muestran en la tabla 1.

Parte experimental

Polimerización

- 25 Se hicieron muestras de polímero por polimerización en suspensión por radicales libres convencional, dando como resultado un polímero en perlas de una composición química y una distribución de peso molecular determinadas. Los polímeros en perlas se secaron en un horno a vacío durante la noche a 70 °C para retirar toda la humedad residual.

Mezcla de masa fundida

- 30 Se hicieron mezclas de diferentes polímeros en perlas de peso molecular homogéneo pesando primero una cantidad conocida de cada polímero usando una balanza de platos. La cantidad correcta de cada polímero constituyendo la composición de la mezcla se mezcló con volteo en una bolsa de plástico durante aproximadamente cinco minutos para asegurar la dispersión cuidadosa de los componentes. La mezcla mezclada con volteo se puso después en un envase de metal limpio y se secó en un horno de vacío durante la noche a 70 °C para eliminar la humedad residual.

- 35 Se consolidaron las mezclas mezcladas con volteo y secadas en una corriente de masa fundida continua extruida por el uso de una mezcladora de doble tornillo microextrusora DSM (15 cm³ de volumen) calentada en todas las zonas a 230 °C (mucho mayor que la temperatura de transición vítrea a aproximadamente 100 °C) con una velocidad del tornillo de al menos 6.3 rad/s (60 rpm). Los tiempos de permanencia por la extrusora se eligieron para asegurar la homogeneización de la corriente de masa fundida. El «encaje» de polímeros se transporta y se fractura mecánicamente en pedacitos de aproximadamente 5 mm de longitud usando una herramienta de trituración de
40 tratamiento de polímeros convencional.

Descripción del método de ensayo del MFI

- El índice de flujo de fusión mide la velocidad de extrusión de componentes termoplásticos a través de una boquilla circular a una temperatura prescrita y una carga fijada. Se muestrea la cantidad de polímero que se extruye en un tiempo fijado y se determina el peso del extruido enfriado. De esto se determina el índice de flujo de fusión. Es un
45 método simple para medir el flujo de un polímero fundido, por lo tanto la procesabilidad del polímero a una temperatura fijada.

- Se cargan aproximadamente 5-8 g de polímero en el tambor del aparato de flujo de fusión (Davenport 730A/77CR) que se calienta a una temperatura especificada. Después se aplica un peso al émbolo que fuerza el polímero fundido a través de la boquilla circular. El ensayo empieza una vez que la carga aplicada fuerza el émbolo a pasar una marca delimitada, y el ensayo termina después de un intervalo de tiempo fijado. El polímero que se extruye de la boquilla
50 durante este periodo de tiempo fijado se deja enfriar y se pesa.

El método de ensayo y el aparato usado en el ensayo se describen con más detalle en ASTM D1238 - procedimiento A. Los valores usados para las muestras de PMMA y las muestras mezcladas en este ensayo fueron:

Temperatura (10 mm por encima de la boquilla) = 230 °C.

Carga aplicada = 3.8 kg

5 Diámetro de la boquilla circular = 2.0955 +/- 0.0051 mm

Duración del ensayo = 10 minutos

Peso = gramos

Caudales = g/10 min

Determinación del peso molecular

10 El peso molecular, M_p , se caracterizó usando cromatografía de exclusión por tamaños (también referido como cromatografía de permeación en gel, GPC), usando un sistema Polymer Laboratory Caliber, con patrones de PMMA.

La calibración de la GPC requirió el siguiente procedimiento. Se prepararon disoluciones patrón de PMMA usando 15 mg de M_p 10.3 k o M_p 107 k disueltos en 10 ml de cloroformo que contenían 5-10 μ l de marcador MMA. Se pusieron en un vial aproximadamente 5 mg de cada patrón, disueltos en 10 ml de cloroformo que contenían 5-8 μ l de marcador de flujo MMA, se filtró y se transfirieron 1-2 ml a viales automuestreadores para su evaluación.

15 Se analizaron los polímeros de ensayo como sigue. Se pesaron 25-30 mg de polímero en un vial, se añadieron 10 ml de cloroformo. Se agitó la mixtura hasta que se disolvió. Se filtraron las muestras por PTFE/filtro de jeringa de 0.2 μ m sin usar una presión excesiva antes del análisis.

20 Se disolvió la muestra de polímero en el cloroformo a una temperatura de 30 °C. El volumen de inyección en la GPC fue entre 1 y 5 microlitros. Se usó un caudal de 1 ml/min. Se llevó a cabo automáticamente la determinación del peso molecular, M_p , usando el *software* analítico usado por el instrumento.

Se midieron los pesos moleculares en cloroformo respecto a patrón de PMMA usando equipo de GPC provisto de detector de infrarrojos calibrado para la absorción de carbonilo a 5.90 micrómetros. Se determinaron los niveles de monómero residual volviendo a procesar los datos brutos usando *software* de LG/GC. El equipo de GPC y *software* fueron suministrados por Polymer Laboratories Limited.

25

Disolvente	Cloroformo
Caudal	1 ml min ⁻¹
Concentración de la muestra	25 mg/10 ml
Temperatura	30 °C
PC	IBM compatible

Cálculo del volumen de núcleo-carcasa

30 Se cortaron las muestras (de polímero modificado al impacto) para producir caras de bloque para seccionamiento posterior. Después se pusieron en una solución fresca de tricloruro de rutenio en hipoclorito sódico acuoso. La reacción resultante produce tetróxido de rutenio y da lugar a tinción preferencial de cualquier insaturación presente en el sistema. La tinción proporciona un contraste potenciado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM), favoreciéndose de ese modo la interpretación. Se remojaron los bloques que en el medio de tinción durante una hora antes de retirarse, lavarse con agua destilada y dejarse secar a temperatura ambiente. Después de alineación en un ultramicrotomo Reichert Ultracut E, se tomaron secciones de aproximadamente 50 nm y se examinaron en un TEM Philips CM12.

35 Caracterización de transición vítrea

La temperatura T_g de transición vítrea para cada polímero se caracterizó usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando el procedimiento indicado en ASTM E1356 - 98. El método de caracterización de la T_g usado es la temperatura de comienzo extrapolada en el segundo recalentamiento.

- 5 El equipo usado fue un controlador Mettler Toledo TC15 TA con una geometría de plato circular de aproximadamente 5 mm de diámetro por 1 mm de profundidad, hecho de aluminio, con un espesor nominal de 15 µm. Se calentaron las muestras a una velocidad de barrido de 20 °C/min. Las mediciones se hicieron usando nitrógeno de pureza >99.9%, y 50 ml/min como caudal. No hubo indicios de reacciones secundarias durante la medición de la transición vítrea. Después del primer calentamiento, se enfrió el plato usando nitrógeno líquido antes de volver a calentar usando las condiciones previamente descritas.

Se analizó en algunas muestras (como se indica) Tg usando la temperatura de deformación térmica (HDT, en inglés) con deformación de 1.82 MPa usando ASTM D648.

	Polímero de base 1	Polímero de base 2	Polímero de base 3
Monómero principal	MMA	MMA	MMA
% p/p	97	97	97
Segundo monómero	EA	EA	EA
% p/p	3	3	3
Mp (k)	90	142	22.1
Mn (k)	41	67	9.4
Forma del producto	Polvo	Polvo	Polvo
Tg (°C) por DSC	106.7	110.3	96.3
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	5.4	1.2	No medible

- 10 Se usan los polímeros de base 1-3 en los ejemplos de mezcla a continuación.

Polímero de base comparativo. **Ejemplos 4-8**

	Polímero de base 4	Polímero de base 5	Polímero de base 6
Monómero principal	MMA	MMA	MMA
% p/p	99	98.5	95
Segundo monómero	EA	EA	EA
% p/p	1	1.5	5
Mp (k)	90	90	90
Mn (k)	45	45	45
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg° (C) por HDT	100.4	98.5	92.8
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	3.6	4.3	6.0

ES 2 837 651 T3

	Polímero de base 7	Polímero de base 8
Monómero principal	MMA	MMA
% p/p	90	86
Segundo monómero	EA	EA
% p/p	10	14
Mp (k)	88	90
Mn (k)	41	45
Forma del producto	Compuesto	Compuesto
Tg (°C) por HDT	82.8	75.9
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	15.5	27.0

	Compuesto 9	Compuesto 10	Compuesto 11
Polímero de base	1	1	1
Partes	95	90	85
Polímero de base	3	3	3
Partes	5	10	15
Polímero de base	-	-	-
Partes	-	-	-
Mp (k)	85.0	82.5	77.4
Mn (k)	32.8	31.9	29.1
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg (°C) por DSC	106.1	104.2	102.4
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	6.1	7.4	8.5
Comentarios	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (1 y 3)

ES 2 837 651 T3

	Compuesto 12	Compuesto 13	Compuesto 14
Polímero de base	1	2	2
Partes	50	50	33
Polímero de base	3	3	1
Partes	50	50	34
Polímero de base	-	-	3
Partes	-	-	33
Mp (k)	68.3	83.9	98.0
Mn (k)	22.9	21.1	30.4
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg (°C) por DSC	105.1	100.7	104.7
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	32.51	19.8	11.53
Comentarios	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (1 y 3)	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (2 y 3)	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímeros de base (1, 2 y 3)

	Compuesto 15	Compuesto 16	Compuesto 17
Polímero de base	2	2	2
Partes	20	60	90
Polímero de base	1	1	3
Partes	60	20	10
Polímero de base	3	3	-
Partes	20	20	-
Mp (k)	82.3	97.2	115.6
Mn (k)	24.0	26.3	36.8
Forma del producto	Compuesto	Compuesto	Compuesto
Tg (°C) por DSC	103.9	104.8	104.3

ES 2 837 651 T3

	Compuesto 15	Compuesto 16	Compuesto 17
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	9.14	4.35	1.82
Comentarios	Compuesto hecho de mezcla ternaria de polímeros de base (1, 2 y 3)	Compuesto hecho de mezcla ternaria de polímeros de base (1, 2 y 3)	Compuesto hecho de mezcla ternaria de polímeros de base (2 y 3)

Los polímeros 9-17 de compuestos de ejemplo son mezclas binarias o ternarias de polímeros 1-3 de base y se consigue flujo de fusión mejorado sin reducir significativamente la transición vítrea (cuando se mide por DSC).

	Compuesto 18	Compuesto 19
Polímero de base	1	1
Partes	60	54
Polímero de base	-	3
Partes	-	6
Modificador de impacto	Sí	Sí
Partes	40	40
Mp (k)	90	90
Mn (k)	41	41
Forma del producto	Compuesto	Compuesto
Tg (°C) por HDT	67.3	68.0
MFI (g/10 min) @ 230 °C/3.8 kgf / boquilla de 2.095 mm	0.89	1.11
Comentarios	Compuesto hecho de mezcla binaria de polímero de base 1 y modificador de impacto	Compuesto hecho de mezcla ternaria de polímeros de base 1 y 3 y modificador de impacto

- 5 Los polímeros 19 de compuestos de ejemplo son una mezcla binaria modificado al impacto de los polímeros 1 y 3 de base y se consigue flujo de fusión mejorado sin reducir significativamente la transición vítrea (cuando se mide por DSC), comparado con el ejemplo 18.

Se midieron los valores de MFI y Tg para estos ejemplos y se muestran los resultados en la figura 4. Como se puede observar, el nivel de la Tg de los polímeros mezclados de peso molecular alto o bajo son acusadamente mayores que los de los copolímeros para una correspondiente mejora de MFI.

10

Figura 4: Representación gráfica de MFI frente a Tg para los polímeros enumerados en los ejemplos anteriores. Los valores de Tg se midieron por DSC o HDT (véase la información en los ejemplos para detalles).

Se dirige la atención a todos los trabajos y documentos que se presentan simultáneamente con esta memoria descriptiva o previamente a esta memoria descriptiva en relación con esta solicitud y que están abiertos a la inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos esos trabajos y documentos se incorpora en la presente memoria por referencia.

- 5 Todas las características descritas en esta memoria descriptiva (incluido cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) y/o todos los pasos de cualquier método o procedimiento así descrito, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones donde al menos algunas de esas características y/o esos pasos sean mutuamente exclusivos.
- 10 Cada característica descrita en esta memoria descriptiva (incluida cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) puede reemplazarse por características alternativas que sirvan el mismo propósito o equivalente o similar, a menos que se indique expresamente de otro modo. Así, a menos que se indique expresamente de otro modo, cada característica descrita es un ejemplo solo de una serie genérica de características equivalentes o similares.
- 15 La invención no está restringida a los detalles de las realizaciones anteriores. La invención se extiende a cualquier característica nueva o a cualquier combinación nueva de las características descritas en esta memoria descriptiva (incluidos cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) o a un nuevo paso cualquiera o a cualquier combinación nueva de los pasos de cualquier método o procedimiento así descrito.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero acrílico modificado al impacto que comprende:

a) una mezcla de masa fundida de un material acrílico de peso molecular alto termoplástico (HMWA) y un material acrílico de peso molecular bajo termoplástico (LMWA), al menos el 70% p/p, basado en el peso total del HMWA, de dicho HMWA que comprende un (co)polímero de (alquil)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de una primera unidad de polímero procedente de unidades de monómero de (alquil C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 8% p/p, basado en el (co)polímero de (alquil)acrilato de alquilo de una primera unidad de copolímero procedente de unidades de monómero de (alquil C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y/o ácido (alquil C₀-C₈)acrílico, teniendo dicho HMWA un peso molecular promedio ponderal entre 40 k dalton y 1000 k dalton, al menos el 70% p/p, basado en el peso total del LMWA, de dicho LMWA que comprende un (co)polímero de (alquil)acrilato de alquilo, comprendiendo dicho (co)polímero al menos el 80% p/p de una segunda unidad de polímero procedente de unidades de monómero de (alquil C₁-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y opcionalmente, hasta el 10% p/p, basado en dicho (co)polímero de (alquil)acrilato de alquilo de una segunda unidad de copolímero procedente de unidades de monómero de (alquil C₀-C₈)acrilato de alquilo C₁-C₁₂ y/o ácido (alquil C₀-C₈)acrílico, teniendo dicho LMWA un peso molecular promedio ponderal entre el peso molecular de enmarañamiento (M_e) (expresado en k dalton) y 250 k dalton y en exceso de 11 k dalton, siempre que el HMWA tenga un Mp mayor que el del LMWA, en donde la primera unidad de polímero del HMWA y la segunda unidad de polímero del LMWA sean iguales

b) y un modificador de impacto de núcleo y carcasa.

2. Una composición acrílica que comprende:

a. una composición de polímero acrílico según la reivindicación 1 y

b. un disolvente adecuado.

3. La composición de las reivindicaciones 1-2, en donde la primera unidad de copolímero y la segunda unidad de copolímero son iguales.

4. La composición de las reivindicaciones 1-3, en donde la relación en peso de la primera unidad de polímero a la primera unidad de copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la relación de la segunda unidad de polímero a la segunda unidad de copolímero.

5. La composición de la reivindicación 1-4, en donde la relación en peso de HMWA : LMWA en la composición es mayor que 1 : 1.

6. La composición de la reivindicación 1-5, en donde la composición de polímero acrílico comprende, basado en el peso de la composición de polímero acrílico, hasta el 55% p/p de LMWA y al menos el 40% p/p de HMWA.

7. La composición de la reivindicación 1-6, en donde las mezclas de masa fundida son mezclas de masa fundida homogéneas.

8. La composición de la reivindicación 1 a 7, en donde la composición incluye opcionalmente un segundo componente de HMWA o componente adicional de HMWA (definido de la misma manera que el primer HMWA) que tiene un peso molecular promedio ponderal mayor que del LMWA, pero que es menor o mayor que el de otro u otros componentes de HMWA.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde el segundo componente o componente adicional está presente a una concentración, basada en la composición de polímero acrílico, de al menos el 5% p/p.

10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en donde la primera unidad de polímero del HMWA y la tercera unidad de polímero o unidad de polímero adicional del segundo HMWA o HMWA adicional son iguales.

11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en donde la primera unidad de copolímero y la tercera unidad de copolímero son iguales.

12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde la relación de la primera unidad de polímero a la primera unidad de copolímero está dentro de $\pm 30\%$ de la relación de la tercera unidad de polímero a la tercera unidad de copolímero.

13. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la relación p/p de (a) la composición de polímero acrílico a (b) el modificador de impacto de núcleo y carcasa está entre 50 : 50 y 70 : 30.

14. Un método para mezclar la masa fundida de una composición de polímero acrílico modificado al impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que comprende los pasos siguientes:

- mezclar la masa fundida de los siguientes componentes separados en un solo paso de mezcla de masa fundida: -

1. a) un HMWA según la reivindicación 1 ;
- b) un LMWA según la reivindicación 1 y
- c) un modificador de impacto de núcleo y carcasa o

5

2. a) un HMWA según la reivindicación 3 y
- b) un LMWA según la reivindicación 1 premezclado con un modificador de impacto de núcleo y carcasa o
3. a) un HMWA y LMWA mezclados según la reivindicación 1 y
- b) un modificador de impacto de núcleo y carcasa.

Figura 1

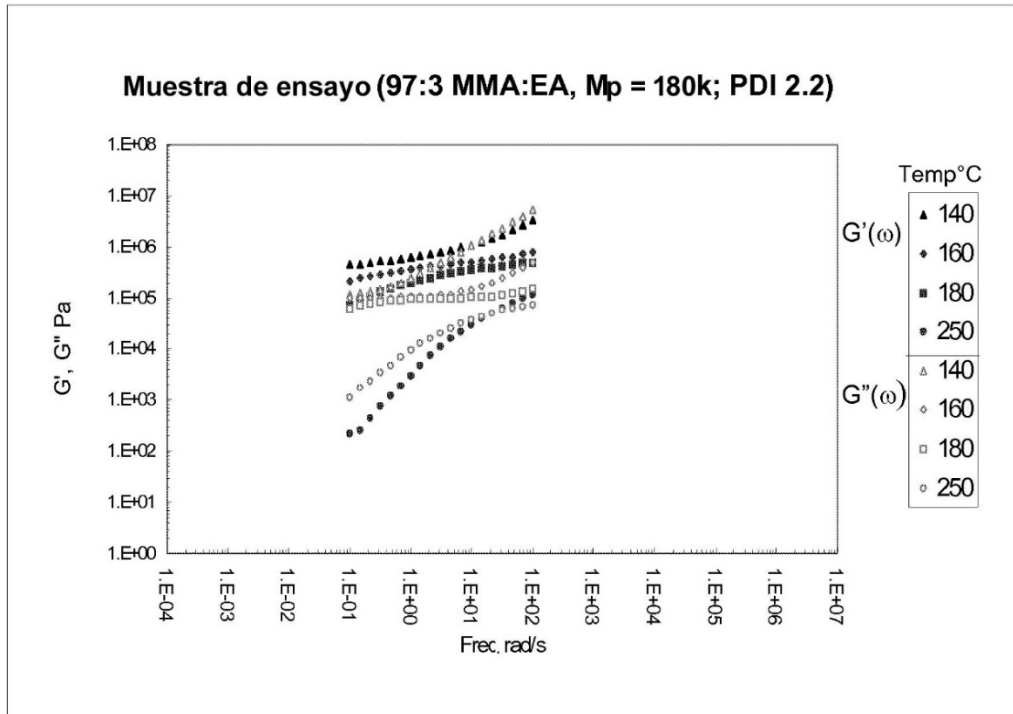


Figura 2

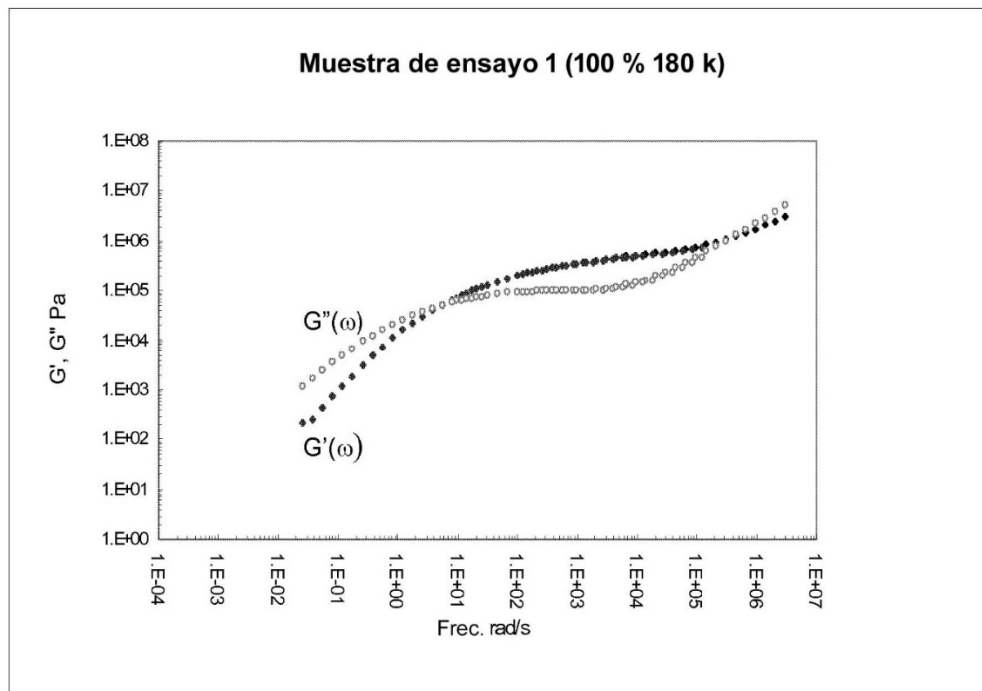


Figura 3

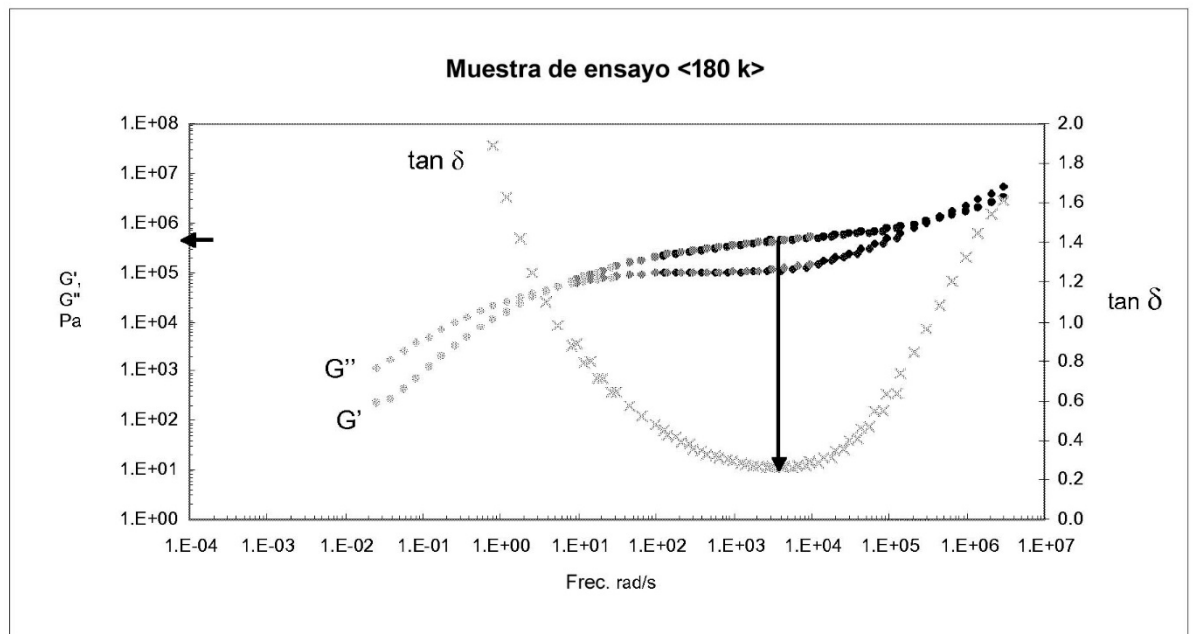


Figura 4

