



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 255**

51 Int. Cl.:

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02733393 .9**

96 Fecha de presentación : **07.06.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1426410**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54

Título: **Composición de resina termoplástica plastificada con buena flexibilidad.**

30

Prioridad: **12.06.2001 JP 2001-177378**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

73

Titular/es: **BASF CORPORATION**
100 Campus Drive
Florham Park, New Jersey 07932, US

72

Inventor/es: **Kaai, Michihiro y**
Furuta, Madoka

74

Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 358 255 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

Composición de resina termoplástica plastificada con buena flexibilidad

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina termoplástica que tiene buena flexibilidad. En particular, la invención refiere a la mejora de una composición que comprende una resina, por ejemplo, resina de polimetilmetacrilato, resina de poli(cloruro de vinilo) y resina de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (en lo sucesivo, denominada "resina ABS").

Técnica anterior

10 Cuando se moldea una composición que contiene un plastificante común como el dioctil ftalato (DOP), pueden producirse problemas, por ejemplo, la disminución en la elasticidad y la flexibilidad de las piezas moldeadas o la adhesividad superficial de los productos moldeados. En vista de los problemas, se han descrito mejoras a las composiciones como se muestra a continuación.

15 La publicación de patente de dominio público japonesa 55-160045 describe una composición para mejorar la procesabilidad de una resina de poli(cloruro de vinilo). La composición comprende 2 tipos de componentes de polímero. El primer componente de polímero se obtiene mediante reacción de polimerización dentro de una mezcla que contiene: (met)acrilato al 0,1-10% en peso; otro acrilato de alquilo al 20-99,9% en peso; y un monómero de vinilo capaz de copolimerización con éstos al 79,9-1% en peso. El (met)acrilato tiene un grupo glicidil, un grupo hidroxil o un grupo alcoxi. El segundo componente de polímero se obtiene mediante reacción de polimerización dentro de una mezcla que contiene: metacrilato de metilo al 50-100% en peso; y otro monómero de vinilo capaz de copolimerización con el metacrilato de metilo.

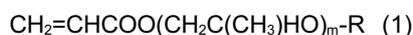
25 También se conoce una resina termoplástica en la que se mezcla un copolímero específico en resina de policarbonato (publicación de patente de dominio público japonesa 2000-178432). El copolímero específico se obtiene llevando a cabo una reacción de copolimerización en un componente que comprende: un primer éster de (met)acrilato al 0,1-10% en peso; un segundo éster de (met)acrilato al 5-90% en peso; un compuesto de vinilo aromático al 5-70% en peso; y otro componente capaz de copolimerización con éstos al 0-50% en peso. El primer éster de (met)acrilato tiene un grupo epoxi, un grupo hidroxil o un grupo alcoxi.

30 Sin embargo en la descripción anterior, la composición utilizada para mejorar la procesabilidad de la resina de poli(cloruro de vinilo) no tenía suficiente compatibilidad con la resina de poli(cloruro de vinilo). Además, en la composición de resina termoplástica anteriormente descrita, la compatibilidad entre la resina de policarbonato y el copolímero específico añadido era insuficiente. Por consiguiente, el uso de la composición era limitado en algunas aplicaciones debido al bajo efecto plastificante y la flexibilidad inferior.

La presente invención se realizó en vista de los problemas descritos anteriormente en la técnica anterior. Un objeto de la invención es proporcionar una composición de resina termoplástica que tenga un alto efecto plastificante y una buena flexibilidad.

35 Descripción de la invención

A fin de lograr el objeto descrito anteriormente, la composición y el producto obtenido a partir de la composición comprende un polímero y una resina termoplástica. El polímero contiene una unidad de monómero representada por las fórmulas (1) ó (2) al 20% en peso o más y otra unidad de monómero al 80% en peso o menos.



En las ecuaciones (1) y (2), m es 1, 2 ó 3. R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono. En este caso, se excluye una combinación de m=1 y que R sea un átomo de hidrógeno.

En una forma de realización, el monómero descrito anteriormente tiene un bajo peso molecular medio en peso en un intervalo entre 500 y 10.000.

- 5 En una forma de realización, la composición de la invención contiene el polímero en una cantidad entre 10 partes en peso y 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termoplástica.

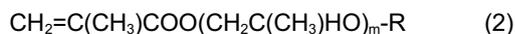
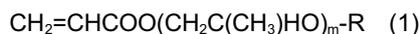
La resina termoplástica es resina de poli(cloruro de vinilo), resina de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, o resina AXS. La resina AXS es una resina obtenida por copolimerización de: acrilonitrilo; componente de caucho excluyendo polibutadieno; y estireno.

- 10 La composición de resina termoplástica tiene un porcentaje de elongación mayor que el de la resina termoplástica, preferentemente en un 30% o superior, más preferentemente en un 50% o superior y aún más preferentemente en un 70% o superior. La composición de resina termoplástica tiene un porcentaje de elongación mayor que el de una composición en la que sólo el polímero anteriormente descrito fue omitido de los componentes que constituyen la composición de resina termoplástica (en lo sucesivo denominada "composición sin el polímero"), preferentemente en un 30% o superior, más preferentemente un 50% o superior y aún más preferentemente un 70% o superior. Los valores "30%", "50%" y "70%" no representan un aumento del porcentaje de la elongación con respecto al de la resina termoplástica o la composición sin el polímero. Representa un valor absoluto de aumento del porcentaje de elongación, calculado restando el valor de elongación de la resina termoplástica o el valor de elongación de "la composición sin el polímero" a la elongación de la composición de resina termoplástica.
- 15

20 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

Las formas de realización de la invención se describen detalladamente a continuación.

- La composición de resina termoplástica comprende el polímero específico y la resina termoplástica. El polímero comprende la primera unidad de monómero y la segunda unidad de monómero distinguible de la primera unidad de monómero. En otras palabras, la primera unidad de monómero y la segunda unidad de monómero son unidades que forman el polímero. La primera unidad de monómero se representa mediante las ecuaciones (1) ó (2) mostradas a continuación y está contenida en el polímero al 20% en peso o más. La segunda unidad de monómero está contenida en el polímero al 80% en peso o menos.
- 25



- 30 En las ecuaciones (1) y (2), m es 1, 2 ó 3. R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono. En este caso, se excluye una combinación de m=1 y que R sea un átomo de hidrógeno.

En las ecuaciones (1) y (2), R es preferentemente un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 4. En este caso, se ha mejorado la compatibilidad del polímero y la resina de manera que pueda aumentarse el efecto plastificante y pueda mejorarse la flexibilidad.

- 35 El polímero se obtiene por polimerización de (met)acrilato de alcoxilalquilo, que es un monómero con una fórmula de una de (1) ó (2), y otro monómero. A continuación se muestran detalladamente con fines ilustrativos ejemplos de monómeros que pueden ser un material para el polímero. Para un monómero con la fórmula (1), pueden utilizarse acrilato de metoxiisopropilo, acrilato de etoxiisopropilo y acrilato de butoxiisopropilo. Para un monómero con la fórmula (2), pueden utilizarse metacrilato de metoxiisopropilo, metacrilato de etoxiisopropilo y metacrilato de butoxiisopropilo. Otro monómero para ser polimerizado con (met)acrilato de alcoxilalquilo puede ser cualquier monómero capaz de copolimerización con un monómero representado por uno de la fórmula (1) ó (2). Por ejemplo, pueden utilizarse (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo,
- 40

(met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de glicidilo, acetato de vinilo y estireno. A lo largo de la especificación, el término "(met)acrílico" es un término genérico que puede incluir tanto acrílico como metacrílico.

5 El polímero contiene la primera unidad de monómero al 20% en peso o más y la segunda unidad de monómero al 80% en peso o menos. Si la primera unidad de monómero está contenida en menos del 20% en peso, en otras palabras, la segunda unidad de monómero supera el 80% en peso, no puede obtenerse una composición con un efecto plastificante alto y una excelente flexibilidad.

10 El peso molecular medio en peso del polímero es preferentemente bajo en un intervalo entre 500 y 10.000. Si el peso molecular medio en peso del polímero supera los 10.000, el efecto plastificante del polímero tiende a disminuir. Por otra parte, el bajo peso molecular medio en peso del polímero inferior a 500 puede resultar en dificultades en la producción del polímero.

15 La cantidad del polímero contenido en la composición está idealmente en un intervalo entre 10 y 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termoplástica. Si el contenido del polímero es inferior a 10 partes en peso, el efecto plastificante por el polímero tiende a disminuir. Por otro lado, si el contenido del polímero es superior a 200 partes en peso, la composición obtenida es demasiado blanda y puede resultar difícil dar forma al producto.

20 La viscosidad del polímero es preferentemente 100.000 cP o menos, más preferentemente 50.000 cP o menos y lo más preferentemente 20.000 cP o menos medida mediante un viscosímetro de tipo B a 25°C. Esto es porque no se puede obtener suficiente efecto plastificante en algunos casos cuando la viscosidad es demasiado alta. Aunque no existe ninguna limitación para el límite inferior de la viscosidad, la viscosidad de los polímeros en general es 100 cP o más.

Preferentemente, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 0°C o menos, más preferentemente -20°C o menos y lo más preferentemente -30°C o menos, medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si el punto de transición vítrea es superior a 0°C, el efecto plastificante no puede realizarse porque el polímero puede volverse demasiado duro.

25 El polímero se obtiene preferentemente mediante polimerización a alta temperatura en un intervalo entre 180 y 350°C. Ajustando la temperatura de polimerización entre 180 y 350°C, se obtiene un polímero con un peso molecular relativamente de bajo y un efecto plastificante excelente sin utilizar un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena. Un producto moldeado de la composición en el que se añade el polímero tiene una resistencia a los agentes atmosféricos excelente y pueden paliarse los problemas como la disminución de la resistencia y como la coloración. Cuando la temperatura de polimerización es inferior a 180°C, es necesario un iniciador de la polimerización o un agente de transferencia de cadena en la polimerización de manera que puede darse una coloración en las piezas moldeadas y puede generarse mal olor, así como la resistencia a los agentes atmosféricos puede ser inferior. Si la temperatura de polimerización es superior a 350°C, tiende a darse la degradación de manera que puede producirse la coloración del producto conformado.

30

35 Una técnica de polimerización preferible para producir el polímero es la polimerización continua de masa o polimerización en solución. En particular, es preferente la polimerización continua que utiliza un reactor de tanque agitado. Dado que la distribución del peso molecular puede hacerse pequeña mediante la polimerización a alta temperatura, puede obtenerse un polímero equilibrado en el aspecto del efecto plastificante y la adhesividad superficial reducida del producto moldeado en el que ha sido mezclado el polímero. Aunque el iniciador de la polimerización puede utilizarse o puede no utilizarse, la concentración es preferentemente del 1% en peso o menos cuando se utiliza.

40

Una parte de los polímeros así obtenidos tiene un doble enlace terminal. El polímero con un doble enlace terminal tiene una buena compatibilidad cuando se utiliza como plastificante y es preferible porque rara vez se da adhesividad superficial en el producto moldeado con el plastificante mezclado en el mismo. Se supone que la razón de este fenómeno es que el doble enlace terminal del polímero tiene alguna reacción con otro componente de la composición.

45

La proporción del polímero con doble enlace terminal se encuentra preferentemente al 20% en peso o más, y más preferentemente al 40% en peso o más. La proporción se calcula a partir de: el peso molecular medio obtenido de la

cromatografía de permeación en gel (CPG); y la concentración de dobles enlaces obtenida de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). El número medio del doble enlace terminal por una molécula de polímero así calculado (el número total de dobles enlaces terminales dividido por el número de la molécula de polímero) se denomina índice de dobles enlaces terminales.

- 5 El polímero anteriormente descrito tiene una eficiencia de plastificación preferentemente de 30-150, más preferentemente de 40-100, aún más preferentemente de 40-90 y lo más preferentemente de 40-80. En este caso, la eficiencia de plastificación representa una cantidad de polímero (en partes en peso) que proporciona una dureza Shore (A o D) equivalente a la del caso en el que se añade dioctil ftalato (DOP) 50% en peso a la resina a plastificar. Cuando el valor de la eficiencia de plastificación es alto, la compatibilidad entre el polímero y la resina puede ser inferior o, la resistencia o el porcentaje elongación del producto conformado puede ser pequeño. Aunque un valor pequeño de la eficiencia de plastificación no causa ningún problema, generalmente es difícil producir un polímero que tenga una eficiencia de plastificación menor que 30.

- 15 En el caso en el que el polímero se utilice para plastificar resina de poli(cloruro de vinilo), el peso molecular medio en peso del polímero es preferentemente 500-4.000, más preferentemente 500-2.000, y aún más preferentemente 500-1.800 debido a la razón anteriormente descrita. Un valor Q del polímero proporcionado por un método para la tolerancia al agua (denominado en lo sucesivo, "valor Q") está preferentemente en un intervalo entre 11,5 y 16 y más preferentemente en un intervalo entre 12 y 16. La proporción de la unidad de acrilato de butilo con respecto a la unidad de monómero que constituye el polímero es preferentemente al 60% en peso o más. Cada valor descrito anteriormente puede causar el efecto de retrasar la gelación de la composición cuando se da forma a la composición, y puede causar el efecto de reducir el par máximo aplicado a la composición.

20 El cálculo del valor Q se describe detalladamente a continuación. Se extrae una muestra de 0,5 g en un vaso de precipitados cónico y se disuelve añadiendo 50 ml de acetona. Se añade agua una vez en una pequeña cantidad hasta que se produce una nube blanca en la solución disuelta. El valor Q se calcula a partir de la ecuación mostrada a continuación utilizando una cantidad de agua (ml) añadida hasta la generación de la nube blanca.

- 25
$$\text{Valor Q} = 50 \text{ (ml)} * 9,77 / (\text{volumen (ml) de mezcla de acetona y agua}) + W \text{ (ml)} * 23,5 / (\text{volumen (ml) de mezcla de acetona y agua})$$

En este caso, W representa una cantidad (ml) de agua añadida hasta la aparición de la nube blanca. El valor numérico "9,77" es un valor de parámetro de solubilidad de la acetona (valor SP) y el valor numérico "23,5" es el valor SP del agua.

- 30 Por otro lado, cuando se utiliza el polímero para plastificar la resina ABS o la resina acrílica Plastisol, el valor Q del polímero está preferentemente entre 13,5 y 16.

- 35 Cuando el polímero se utiliza para plastificar un sellador, el peso molecular medio en peso del polímero está preferentemente en un intervalo entre 500 y 10.000. El sellante que utiliza el polímero de la invención puede utilizarse preferentemente en los campos de la arquitectura y la ingeniería civil. Además, el polímero también puede utilizarse como aditivo de procesamiento de la resina sintética, diluyente o relleno.

- 40 A lo largo de la especificación, la resina AXS es una resina en la que el polibutadieno, que es un componente de caucho de la resina ABS, se reemplaza por otro componente de caucho diferente del polibutadieno. En otras palabras, la resina AXS es una resina copolimerizada de: acrilonitrilo; un componente de caucho diferente del polibutadieno; y estireno. Ejemplos de resina AXS son: resina ASA (también denominada resina AAS) que contiene el caucho acrílico para el componente de caucho; resina ACS que contiene polietileno clorado para el componente de caucho; resina AES que contiene caucho de etileno-propileno para el componente de caucho; una resina que contiene copolímero de etileno-vinilacetato para el componente de caucho; y resina AOS que contiene caucho de olefina para el componente de caucho. Adviértase que en la especificación el componente de caucho de resina AXS es un concepto que también incluye la forma mezclada de componentes de caucho siempre que los componentes de caucho sean distintos del polibutadieno.

La composición de resina termoplástica de la invención puede contener aditivos como componente de caucho, relleno, antioxidante y absorbente de rayos ultravioleta. Los ejemplos de componentes de caucho son: caucho acrílico; caucho de butadieno; y caucho de copolímero de estireno-butadieno. Los ejemplos del relleno son:

carbonato de calcio; talco; arcilla; hidróxido de magnesio; y fibra de vidrio. Los ejemplos de los antioxidantes son: antioxidantes de fenol como el 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato y el bisfenol A; antioxidantes de ácido salicílico como el de 4-t-butil fenil salicilato; y antioxidantes de benzofenona como la 2-oxi-4-metoxibenzofenona.

5 Los absorbentes de rayos ultravioleta utilizables son: absorbente de rayos ultravioleta 2-(5-metil-2-hidroxifenil) benzotriazol; absorbente de rayos ultravioleta de ácido oxálico como 2-ethoxi-2'etil ácido oxálico bisanhilido; y absorbente de rayos ultravioleta de amina impedida como bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperazina) sebacato. Otros aditivos pueden incluir: pigmento; agente lubricante; aditivo de procesamiento; y agente formador.

10 El polímero puede formarse sólo a partir de cualquiera de las unidades de monómero representadas por las fórmulas (1) ó (2). Además, el polímero puede ser una combinación de dos o más de las unidades de monómero representadas por las fórmulas (1) ó (2), o puede ser un polímero que comprende tipos similares de unidades de monómero en las que se variaron los valores de m y R de la misma fórmula.

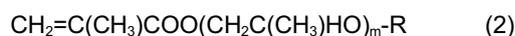
Además, en algunas formas de realización, se prepara de antemano una pluralidad de polímeros con varios efectos plastificantes y estos polímeros pueden utilizarse mezclándolos adecuadamente para proporcionar la flexibilidad prevista del producto moldeado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina termoplástica que comprende:

una resina termoplástica; y

un polímero que contiene una unidad de monómero representada por cualquiera de las fórmulas (1) a (2) mostradas a continuación en 20 partes en peso, o más,



y otra unidad de monómero en 80 partes en peso, o menos,

en la que:

en las fórmulas (1) a (2), m es 1, 2 ó 3, R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

la combinación en la que m es 1 y R es un átomo de hidrógeno es excluida; y

la resina termoplástica se selecciona de entre el grupo que consiste en:

una resina de poli(cloruro de vinilo); una resina de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno; y una resina copolimerizada (resina AXS) de acrilonitrilo, un caucho diferente del polibutadieno y estireno.

2. Una composición de resina termoplástica según la reivindicación 1, en la que el peso molecular medio en peso del polímero está en un intervalo entre 500 y 10.000.

3. Una composición de resina termoplástica según la reivindicación 1, en la que la cantidad de polímero contenida en la composición está en el intervalo entre 10 y 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina termoplástica.

4. Una composición de resina termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina termoplástica es la resina de poli(cloruro de vinilo).

5. Una composición de resina termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina termoplástica es la resina de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

6. Una composición de resina termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina termoplástica es la resina copolimerizada (resina AXS) de acrilonitrilo, un caucho diferente del polibutadieno y estireno.

7. Una composición de resina termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de resina termoplástica tiene un porcentaje de elongación mayor que el de la resina termoplástica en un 30% o superior; en la que el porcentaje de elongación es el valor absoluto de aumento del porcentaje de elongación calculado restando el valor de elongación de la resina termoplástica o la composición sin el polímero, al valor de elongación de la composición de resina termoplástica.

8. Un producto moldeado obtenido a partir de la composición de resina termoplástica según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 3.