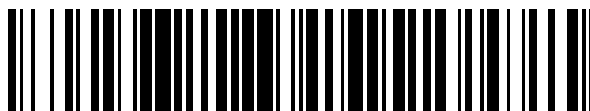


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 150**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 05801742 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 1814946**

54 Título: **Mezcla madre a base de copolímeros de bloque de estireno-butadieno**

30 Prioridad:

17.11.2004 DE 102004055539

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

14.03.2013

73 Titular/es:

**STYROLUTION GMBH (100.0%)
Erlenstrasse 2
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**HUBER, ROBERT;
MORGENSTERN, HERBERT y
BURGDÖRFER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 398 150 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

Mezcla madre a base de copolímeros de bloque de estireno-butadieno

5 La invención se refiere a una mezcla, que contiene

- A) al menos el 40 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE),
- B) del 20 al 60 % en peso de una carga orgánica o inorgánica, seleccionada de polvo de madera, dióxido de titanio, talco, creta, caolín, negro de humo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrito de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfato de calcio, ácido silícico, harina de cuarzo, Aerosil, alúmina, wollastonita o pigmentos de color,
- C) del 0,1 al 10 % en peso de un adyuvante de dispersión, seleccionado de cera de polietileno o estearatos,

10

dando como resultado la suma de A), B) y C) el 100 % en peso.

15

Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) termoplásticos resistentes al impacto con cauchos de injerto a base de polibutadieno o éster acrílico son conocidos por el experto como ABS o ASA. Para modificar el perfil de propiedades se procesan los mismos también con otros polímeros termoplásticos, en particular policarbonato (PC) o poliamida (PA) para dar combinaciones.

20

El documento WO 00/36010 describe materiales de moldeo termoplásticos a partir de polímeros de ABS o ASA que, para mejorar la fluidez con, al mismo tiempo, una buena desmoldeabilidad, se mezclan con copolímeros de bloque de estireno-butadieno elastoméricos.

25

Por el documento WO 99/46330 se conocen mezclas de elastómeros y copolímeros de bloque de estireno-butadieno rígidos con poliestireno.

30

La coloración de estos materiales de moldeo termoplásticos tiene lugar por lo general a través de las denominadas mezclas madre a base de polímeros de soporte termoplásticos de fácil fluidez, que contienen pigmentos de color en altas concentraciones. Como polímeros de soporte termoplásticos se usan por lo general poliolefinas o polímeros con estructura similar y una buena compatibilidad con el polímero que va a colorearse. Habitualmente los materiales de moldeo termoplásticos coloreados, debido a los pigmentos de color y a los polímeros de soporte, presentan propiedades mecánicas deterioradas para la mezcla madre, en particular una baja tenacidad.

35

En particular, en el caso de mezclas madre con un elevado porcentaje inorgánico, tales como cargas minerales y dióxido de titanio, es ventajosa una fluidez elevada de la mezcla madre en el polímero que va a colorearse. Los polímeros con tenacidad elevada no tienen con frecuencia la fácil fluidez necesaria o no son compatibles con el polímero de base para utilizarse como polímero de soporte para mezclas madre.

40

Las mezclas madre se preparan en máquinas de procesamiento con alta cizalladura con las que se homogeneizan adecuadamente los componentes. El polímero de soporte debe presentar por tanto una estabilidad frente al procesamiento suficiente para que no aparezcan amarilleo ni reticulación.

45

Por tanto, era objetivo de la invención encontrar una mezcla estable frente al procesamiento, que sea adecuada como mezcla madre para la modificación y la coloración de polímeros termoplásticos, en particular polímeros de estireno y que, al mismo tiempo, mejore las propiedades mecánicas, en particular la tenacidad.

De manera correspondiente se encontró la mezcla mencionada anteriormente.

50

De manera especialmente preferente la mezcla contiene

- A) al menos el 40 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE),
- B) del 20 al 60 % en peso de una carga orgánica o inorgánica, seleccionada de polvo de madera, dióxido de titanio, talco, creta, caolín, negro de humo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrito de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfato de calcio, ácido silícico, harina de cuarzo, Aerosil, alúmina, wollastonita o pigmentos de color,
- C) del 0,1 al 5 % en peso de un adyuvante de dispersión, seleccionado de cera de polietileno o estearatos,

55

dando como resultado la suma de A), B) y C) el 100 % en peso.

60

Componente A

Preferentemente el S-TPE presenta un alargamiento de rotura superior al 300 %, de manera especialmente preferente superior al 500 %, en particular superior al 600 %, medido según la norma ISO 527. De manera especialmente preferente, como S-TPE se mezcla un copolímero de bloque de estireno-butadieno lineal o estrellado con bloques de poliestireno S exteriores y bloques de copolímero de estireno-butadieno intermedios con distribución

65

de estireno/butadieno estadística (S/B)_{random} o un gradiente de estireno (S/B)_{taper}.

El contenido en butadieno total se encuentra preferentemente en el intervalo del 15 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 25 al 40 % en peso, el contenido en estireno total se encuentra de manera correspondiente preferentemente en el intervalo del 50 al 85 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 60 al 75 % en peso.

Preferentemente el bloque de estireno-butadieno (S/B) está compuesto por del 30 al 75 % en peso de estireno y del 25 al 70 % en peso de butadieno. De manera especialmente preferente un bloque (S/B) tiene un porcentaje de butadieno del 35 al 70 % en peso y un porcentaje de estireno del 30 al 65 % en peso

El porcentaje de los bloques de poliestireno S se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 40 % en peso, en particular en el intervalo del 25 al 35 % en peso, con respecto al copolímero de bloque total. El porcentaje de los bloques de copolímero S/B se encuentra preferentemente en el intervalo del 60 al 95 % en peso, en particular en el intervalo del 65 al 75 % en peso.

Se prefieren especialmente copolímeros de bloque de estireno-butadieno lineales de estructura general S-(S/B)-S con uno o varios bloques (S/B)_{random}, que se encuentran entre los dos bloques S, que presentan una distribución de estireno/butadieno estadística. Tales copolímeros de bloque pueden obtenerse mediante polimerización aniónica en un disolvente no polar con la adición de un codisolvente o de una sal de potasio, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 95/35335 o el documento WO 97/40079.

Como contenido en vinilo se entiende el porcentaje relativo de enlaces 1,2 de las unidades de dieno, con respecto a la suma de los enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido en 1,2-vinilo en el copolímero de bloque de estireno-butadieno (S/B) se encuentra preferentemente por debajo del 20 %, en particular en el intervalo del 10 al 18%, de manera especialmente preferente en el intervalo del 12 - 16 %.

Componente B

Cargas orgánicas adecuadas como componente B son por ejemplo polvo de madera.

Como cargas inorgánicas se tienen en cuenta por ejemplo dióxido de titanio, talco, creta, caolín, negro de humo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrito de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfato de calcio, ácido silícico, harina de cuarzo, Aerosil, alúmina, wollastonita o pigmentos de color.

Componente C

A las mezclas se añaden también adyuvantes de dispersión, tales como ceras de polietileno o estearatos, tales como estearato de magnesio o estearato de calcio.

La mezcla según la invención puede realizarse según procedimientos de mezclado en sí conocidos, por ejemplo mediante la adición del componente B) y opcionalmente C) para dar una masa fundida de componente A). De manera conveniente se usan para ello prensas extrusoras, por ejemplo prensas extrusoras de un husillo o de dos husillos u otros dispositivos de plastificación convencionales, tales como molinos Brabender o mezcladoras Banbury.

Las mezclas según la invención son adecuadas como mezcla madre para la aditivación, en particular para la coloración de polímeros termoplásticos mediante combinación. A este respecto se utiliza por lo general del 1 al 30, preferentemente del 5 al 15 % en peso de la mezcla según la invención, y del 99 al 70, preferentemente del 95 al 85 % en peso de polímero termoplástico. Preferentemente el componente A) en la mezcla según la invención presenta un índice de fluidez de la masa fundida MFI menor que el polímero termoplástico.

Para la aditivación o coloración con las mezclas según la invención son adecuados como termoplásticos en particular los polímeros conocidos como polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o polímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA). Están compuestos por lo general por una matriz de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) con un peso molecular medio Mw en el intervalo de 40.000 a 200.000 g/mol y un caucho de injerto. La matriz de SAN puede obtenerse de manera conocida mediante polimerización en sustancia, en disolución, en suspensión, por precipitación o en emulsión. El caucho de injerto está compuesto por lo general por un núcleo de injerto de un polidieno o éster acrílico, sobre el que está aplicado una envuelta de injerto de estireno o metacrilato de metilo.

Además, son adecuados poliestireno estándar (GPPS u homopoliestireno), poliestireno resistente al impacto (HIPS) o mezclas de los mismos. El poliestireno resistente al impacto puede obtenerse mediante polimerización en masa o en disolución de estireno en presencia de polibutadieno o copolímeros de bloque de estireno-butadieno. A este respecto se genera una matriz de poliestireno con partículas de caucho incluidas, que pueden formar diferentes morfologías, por ejemplo partículas de tipo cápsula o partículas de tipo célula, y pueden presentar diferentes tamaños de partícula medios.

Las mezclas según la invención se caracterizan por que con la adición de mayores cantidades de cargas inorgánicas se compensa la disminución de las propiedades mecánicas en el material de moldeo termoplástico por el componente A) o incluso se observa un aumento de la tenacidad. Además los materiales de moldeo termoplásticos son menos sensibles frente a polímeros extraños e impurificaciones, dado que el componente A) presenta una buena compatibilidad con distintos polímeros termoplásticos, en particular con distintos polímeros de estireno y poliolefinas. En mezclas con poliestireno estándar o poliestireno resistente al impacto o ABS, las mezclas según la invención pueden aumentar también la resistencia a fisuras por esfuerzos.

Ejemplos:

Sustancias utilizadas:

ABS: Terluran ® HI 10 (ABS de BASF Aktiengesellschaft con MVR 220/10 de 7,0 cm³/10 min)

SB Styroflex ® 2G66 (elastómero termoplástico a base de un copolímero de bloque de estireno-butadieno con bloque medio de S/B estadístico de BASF Aktiengesellschaft)

Métodos de ensayo:

Se determinaron el módulo E, el esfuerzo de rotura y el alargamiento de rotura en el ensayo de tracción según la norma ISO 527-2.

Mezcla madre:

Los componentes A), B) y C) se combinaron según los datos de cantidades de la tabla 1 para dar las mezclas madre MB1, MB2 y MB3.

Uso de las mezclas madre para la coloración de ABS

Ejemplos 1 - 3

Las mezclas madre MB1, MB2 y MB3 se mezclaron con ABS según los valores indicados en la tabla 2 y se determinó la tenacidad de los materiales de moldeo resultantes.

Tabla 1: Composición de las mezclas madre en porcentajes en peso:

	MB 1	MB 2	MB 3
SB	33,3	50	71,4
Dióxido de titanio	58,3	43,8	25
Cera de polietileno	8,3	6,2	3,6

Tabla 2

	Comparación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Mezcla madre		MB 1	MB 2	MB 3
Mezcla madre [% en peso]		6	8	14
ABS	100	94	92	86
Porcentaje de SB [% en peso]		2	4	10
Dióxido de titanio [% en peso]		3,5	3,5	3,5
Alargamiento de rotura [%]	9,4	9,6	13,4	29,8

REIVINDICACIONES

1. Mezcla, que contiene

- 5 A) al menos el 40 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE),
B) del 20 al 60 % en peso de una carga orgánica o inorgánica, seleccionada de polvo de madera, dióxido de titanio, talco, creta, caolín, negro de humo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrato de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, sulfato de calcio, ácido silícico, harina de cuarzo, Aerosil, alúmina, wollastonita o pigmentos de color,
10 C) del 0,1 al 10 % en peso de un adyuvante de dispersión, seleccionado de cera de polietileno o estearatos,

dando como resultado la suma de A), B) y C) el 100 % en peso.

15 2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** como componente A) contienen un copolímero de bloque de estireno-butadieno de estructura S-(S/B)-S, en la que S representa un bloque de poliestireno y S/B representa un copolímero de bloque de estireno-butadieno.

20 3. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** el copolímero de bloque de estireno-butadieno S/B del componente A) presenta una distribución estadística de las unidades de estireno y butadieno.

4. Mezclas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** el componente A) está compuesto por del 15 al 50 % en peso de butadieno y del 50 al 85 % en peso de estireno.

25 5. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizada por que** el copolímero de bloque de estireno-butadieno (S/B) del componente A) está compuesto por del 30 al 75 % en peso de estireno y del 25 al 70 % en peso de butadieno.

30 6. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizada por que** el porcentaje de los bloques de poliestireno S se encuentra en el intervalo del 5 al 40 % en peso, con respecto al componente A).

7. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizada por que** el contenido en 1,2-vinilo en el copolímero de bloque de estireno-butadieno (S/B) del componente A) asciende a menos del 20 %.

35 8. Procedimiento para la modificación de polímeros termoplásticos, **caracterizado por que** se combina el polímero termoplástico con una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** como polímero termoplástico se utiliza un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), poliestireno estándar (GPPS) o poliestireno resistente al impacto (HIPS) o mezclas de los mismos.