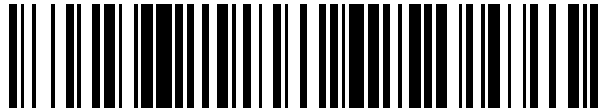


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 324**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2008 E 08718104 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2132262**

54 Título: **Composiciones de san reforzadas con fibra de vidrio con una rigidez y una tenacidad mejoradas**

30 Prioridad:

29.03.2007 EP 07105162

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

10.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;
SHON, KYUNG HO y
PONNUSWAMY, RAVI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 437 324 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

Composiciones de san reforzadas con fibra de vidrio con una rigidez y una tenacidad mejoradas

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de acrilonitrilo-butadieno-estireno reforzadas con fibra de vidrio con una rigidez y una tenacidad mejoradas.

Desde hace años se conocen las composiciones de moldeo termoplásticas basadas en acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y un proceso para la preparación de composiciones de moldeo ABS termoplásticas. Esta invención se refiere a composiciones, cuerpos moldeados, láminas, y revestimientos especiales de acrilonitrilo-butadieno-estireno reforzados con fibra de vidrio, que se pueden producir a partir de composiciones de moldeo termoplásticas y fibras de vidrio, y también a su utilización.

15 Se sabe desde hace décadas que las composiciones de moldeo termoplásticas se pueden preparar modificando copolímeros de estireno-acrilonitrilo mediante la incorporación de cauchos. A modo de ejemplo, esto se consigue mediante la copolimerización por injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho, y también mediante la posterior mezcla de este copolímero de injerto con una matriz copolimérica preparada por separado que, por ejemplo, puede estar compuesta de un copolímero de estireno-acrilonitrilo o de un copolímero de metilestireno-acrilonitrilo.

20 El documento EP-A 0 022200 desvela que se pueden preparar composiciones de moldeo termoplásticas que comprenden una matriz copolimérica constituida de estireno y acrilonitrilo, y también comprenden un copolímero de injerto compuesto de un látex de caucho, estireno, y acrilonitrilo. Aquí, en primer lugar se prepara un látex de polibutadieno mediante la polimerización con radicales libres utilizando peroxodisulfato de potasio como iniciador. Este látex de caucho a continuación se somete a aglomeración, que sirve para agrandar las partículas de caucho. Esta aglomeración puede tener lugar, por ejemplo, mediante una reacción del látex de caucho con una emulsión de un copolímero constituido de etilacrilato y metacrilamida. A continuación se prepara el caucho de injerto mediante la reacción del látex de caucho aglomerado con estireno y acrilonitrilo, utilizando un iniciador.

30 Las mezclas termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio (FV) también se conocen desde hace décadas. Normalmente dan lugar a un incremento en la rigidez y la resistencia del material, mientras que la elasticidad y en particular la resistencia al impacto con frecuencia se reducen significativamente. Para conseguir un refuerzo eficaz junto con una mínima pérdida de dureza, debe existir una adhesión o acoplamiento firme entre la matriz polimérica y las fibras de vidrio.

35 El documento JP 56/095953 describe composiciones de moldeo termoplásticas reforzadas con FV que contienen gránulos con FV y una matriz de estireno-acrilonitrilo libre de FV en presencia de un caucho que contiene un ácido soluble no reticulado. En el proceso de preparación, que es difícil de controlar, las fibras de vidrio sin embargo no se acoplan firmemente a la matriz termoplástica.

40 El documento DE 10 2004 059 238 desvela composiciones de moldeo que comprenden fibras de vidrio, copolímeros estirénicos y un promotor de la adhesión. Las composiciones termoplásticas sólo contienen pequeñas cantidades de copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

45 En el documento DE-A 33 24 909 se desvela la utilización de un copolímero de estireno, acrilonitrilo y/o metilmetacrilato que contiene un grupo alcoxi dentro de una composición de moldeo ABS. No obstante, los copolímeros que contienen grupos epoxi son difíciles de producir a gran escala.

50 El documento DE-A 34 36 602 describe compuestos de resinas termoplásticas reforzadas por FV que constan de un polímero A de estireno, acrilonitrilo y metacrilatos, un polímero B de estireno, acrilonitrilo e imidas maleicas, y un polímero C que contiene estireno, acrilonitrilo y un caucho de injerto D. Las propiedades físicas de las mezclas poliméricas muestran que el acoplamiento de las fibras de vidrio con los copolímeros es inadecuado.

55 En el documento de Estados Unidos 5.039.719 se propone la utilización de copolímeros que contienen anhídrido maleico o poliuretanos termoplásticos que tienen grupos isocianato, para el uso de un acoplamiento mejorado de fibras de vidrio a un copolímero ABS. No obstante, al utilizar este método, se reduce el índice de flujo fundido del ABS resultante y así el producto polimérico es menos adecuado para el moldeo por inyección.

60 El documento EP-A 03 03 919 describe composiciones de moldeo que contienen fibra de vidrio de A) un copolímero de estireno y acrilonitrilo y B) un terpolímero especial de estireno, acrilonitrilo y *terc*-butil (met)acrilato, que adicionalmente puede contener un caucho de injerto D. El monómero crucial es el *terc*-butil (met)acrilato que se descompone a temperaturas de formación del compuesto por encima de 200 °C aproximadamente en unidades monoméricas del ácido (met)acrílico e isobuteno.

65 Sin embargo, la formación del isobuteno gaseoso e inflamable durante la producción no es deseable para la producción a gran escala en un proceso industrializado.

5 El documento de Estados Unidos 6.210.269 describe la utilización de componentes de organo-estaño específicos para mejorar la reacción de acoplamiento con las FV en una composición de moldeo ABS. No obstante, los componentes de estaño son toxicológicamente adversos, en particular en aplicaciones como artículos para el contacto con la comida, juguetes, envases cosméticos o dispositivos médicos.

Así, existe la necesidad técnica de tener una composición de moldeo ABS con un refuerzo mejorado entre las fibras de vidrio y el copolímero, sin tener un efecto negativo sobre otras propiedades tales como el índice de flujo fundido.

10 De acuerdo con la presente invención, de forma sorprendente se descubrió que al reducir el contenido de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo en el copolímero con monómero(s) vinilaromático(s) – la matriz SAN de la composición ABS – hasta una cantidad del 24-30% en peso, preferentemente 24-28% en peso, es posible mejorar las propiedades mecánicas así como el aspecto visual del ABS resultante reforzado con FV.

15 Se puede preparar una composición de moldeo termoplástica que comprende los siguientes componentes (indicados con los respectivos porcentajes en peso):

1.1 5-95% de un copolímero A que consiste en:

20 1.1.1 70-76% de monómero(s) vinilaromático(s) A1
 1.1.2 24-30% de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo A2
 1.1.3 0-50% de uno o más monómeros copolimerizables insaturados A3,

1.2 0-60% de un caucho de injerto B que consiste en:

25 1.2.1 10-95% de un núcleo de caucho de injerto que comprende B1
 1.2.1.1 80-100% de monómeros de tipo caucho, tales como butadieno, isopreno, acrilato de butilo, y siliconas B11
 1.2.1.2 0-20% de monómeros insaturados dobles tales como divinilbenceno, alil (met) acrilato, y siliconas multifuncionales B12

1.2.2 5-90% de una envoltura de injerto B2 que comprende:

35 1.2.2.1 75-85% de monómero(s) vinilaromático(s) B21
 1.2.2.2 15-25% de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo B22
 1.2.2.3 0-50% de uno o más monómeros copolimerizables insaturados B23,

1.3 5-50% de fibra de vidrio C.

40 De acuerdo con la invención, se prepara una composición termoplástica que comprende (o preferentemente que consiste en) los siguientes componentes:

al menos el 5% de un copolímero A que consiste en:

45 1.1.1 72-76% de monómero(s) vinilaromático(s) A1
 1.1.2 24-28% de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo A2

0-60% de un caucho de injerto B que consiste en:

50 1.2.1 10-95% de un núcleo de caucho de injerto B1 que contiene
 1.2.1.1 80-100% de monómeros del grupo de butadieno, isopreno, acrilato de butilo y siliconas B11
 1.2.1.2 0-20% de monómeros del grupo de divinilbenceno, alil (met) acrilato y siliconas multifuncionales B12

55 1.2.2 5-90% de una envoltura de injerto B2 que contiene

1.2.2.1 75-85% de monómero(s) vinilaromático(s) B21
 1.2.2.2 15-25% de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo B22
 1.2.2.3 0-50% de uno o más monómeros copolimerizables insaturados B23

60 5-50%, preferentemente el 10-40%, de fibra de vidrio-C,

y como componentes adicionales:

65 D: 0,01-10, preferentemente el 0,05-5, más preferentemente el 0,1-2% de un copolímero que contiene:

D1: 70-100% de monómero(s) de metacrilato de alquilo,
 D2: 0-20% de monómero(s) de acrilato de alquilo y
 D3: 0-10% de otro monómero copolimerizable,

5 E: 0-10% de un anhídrido de un ácido di-, tri- o tetra-carboxílico de bajo peso molecular.

La invención también se refiere a una composición termoplástica como se ha descrito, que contiene, como componente de fibra de vidrio, fibras de vidrio C que tienen un diámetro de 10 a 25 μm y/o una longitud de 0,1 a 15 mm.

10 En una realización adicional de la invención, se prepara una composición termoplástica que contiene como componente funcional E adicional al menos un compuesto de bajo peso molecular que contiene un grupo epoxi o una función anhídrido maleico o imida maleica.

15 En una realización adicional de la invención, se prepara una composición termoplástica que comprende, como componentes K adicionales, uno o más componentes seleccionados del grupo de agentes dispersantes (AD), sustancias tamponantes (ST), reguladores del peso molecular (RM), agentes de relleno (AR), y aditivos (D).

20 La invención también se refiere a una composición termoplástica donde el caucho de injerto B tiene entre el 20 y el 80% en peso de contenido de caucho.

25 En una realización adicional de la invención, se prepara una composición termoplástica que contiene como componente F adicional al menos un polímero del grupo que comprende policarbonatos, PMMA, poliésteres, poliamidas, poliolefinas y poliuretanos termoplásticos.

30 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición termoplástica como se ha descrito, que comprende la preparación del copolímero A mediante la polimerización en masa o polimerización en solución, preparando el componente B del caucho de injerto mediante polimerización en emulsión, y a continuación mezclando el copolímero termoplástico A y eventualmente el copolímero de injerto B con el componente de fibra de vidrio C. Si resulta apropiado, se pueden añadir los otros componentes y/o los otros polímeros termoplásticos.

35 Una realización adicional de la invención se refiere a la utilización de una composición termoplástica como se ha descrito para la preparación de cuerpos moldeados.

La invención también se refiere a diversos cuerpos moldeados, producidos a partir de una composición termoplástica de acuerdo con la descripción anterior.

40 Puesto que en la técnica anterior por lo general se piensa que la compatibilidad entre las fibras de vidrio y la matriz se incrementa – y como consecuencia se puede producir un incremento de las propiedades mecánicas – cuando la polaridad de la matriz SAN es elevada, son sorprendentes las enseñanzas de la presente invención de reducir el porcentaje de cianuro de vinilo en la matriz polimérica.

El componente A de acuerdo con la invención:

45 La resina termoplástica que forma el copolímero A de la composición ABC reforzada con FV reivindicada es un copolímero. Un componente de este copolímero es uno o más monómeros vinilaromáticos del grupo que comprende estireno, α -metilestireno y *para*-metilestireno. El monómero preferido es estireno.

50 El otro componente del copolímero A es uno o más monómeros del grupo de monómeros de cianuro de vinilo, tales como acrilonitrilo o (met)acrilonitrilo. No obstante el monómero preferido es el acrilonitrilo. El copolímero A además puede contener uno o más monómeros copolimerizables, por ejemplo del grupo que comprende metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, butil (met)acrilato, imida N-fenilmaleica, anhídrido maleico.

55 El copolímero A normalmente contiene componentes vinilaromáticos en una cantidad del 70-76% en peso, preferentemente del 72-76% en peso. El contenido del componente monomérico de cianuro de vinilo normalmente es del 24-30% en peso, preferentemente del 24-28% en peso.

60 El componente A se puede producir mediante todos los métodos conocidos, por ejemplo polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión o con procesos mixtos, por ejemplo, polimerizaciones en masa/suspensión, con o sin componentes adicionales. La matriz copolimérica A se prepara preferentemente a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o α -metilestireno mediante la polimerización en masa o en presencia de uno o más disolventes. Aquí se da preferencia a los copolímeros A cuyas masas molares M_w están entre 50.000 y 300.000 g/mol, pudiéndose determinar las masas molares, por ejemplo, mediante dispersión de luz en tetrahidrofurano (GPC con detección UV).

65

La matriz copolimérica A en particular puede comprender:

(Aa) poliestireno-acrilonitrilo, preparado a partir de, en función de (Aa), entre el 70 y el 76% en peso de estireno y entre el 24 y el 30% en peso de acrilonitrilo, o

(Ab) poli- α -metilestireno-acrilonitrilo, preparado, a partir de, en función de (Ab), entre el 70 y el 76% en peso de α -metilestireno y entre el 24 y el 30% en peso de acrilonitrilo, o

(Ac) una mezcla de matriz copolimérica (Aa) y de matriz copolimérica (Ab).

La matriz copolimérica A también se puede obtener mediante la copolimerización de acrilonitrilo, estireno, y α -metilestireno. La masa molar media en número (M_n) de la matriz copolimérica A preferentemente supone entre 15.000 y 100.000 g/mol (determinado por medio de GPC con detección UV). La viscosidad (V_z) de la matriz copolimérica A supone, a modo de ejemplo, entre 50 y 120 ml/g (medida en DIN 53726 a 25 °C a una fuerza del 0,5% en peso de solución en DMF). La matriz copolimérica A se puede preparar mediante polimerización en masa o polimerización en solución, por ejemplo, en tolueno o etilbenceno, mediante un proceso como se describe a modo de ejemplo en *Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook]*, Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol) [Polystyrene], Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1969, páginas 122 y siguientes.

El componente B de acuerdo con la invención:

El componente B del copolímero de injerto se puede polimerizar mediante polimerización en emulsión, solución o suspensión sobre la base de caucho de injerto B1. No obstante se prefiere la polimerización en emulsión. El diámetro de partícula medio puede variar entre 50 nm y 10.000 nm, preferentemente entre 80 nm y 3000 nm, y más preferentemente entre 100 nm y 2000 nm.

Normalmente, el caucho base consta de un polímero reticulado con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, preferentemente por debajo de -20 °C, más preferentemente por debajo de -40 °C. En una realización preferida, la base de caucho de injerto B1 consta de un polímero de butadieno. Opcionalmente este polímero de butadieno se puede copolimerizar con otros monómeros, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros multifuncionales.

La propia base de caucho B1 puede ser un núcleo/envoltura poliméricos con el núcleo y la envoltura poliméricos que presentan composiciones de monómero diferentes. Otros monómeros preferidos para la base de caucho B1 son n-butilacrilato o siliconas, solos o en combinación con otros monómeros.

La envoltura B2 del copolímero de injerto B normalmente consta de monómeros que copolimerizan dando un polímero con una temperatura de transición vítrea superior a +20 °C, preferentemente superior a +60 °C. Los monómeros preferidos son, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, (met)acrilonitrilo, metil (met)acrilato, etil acrilato, imida N-fenilmaleica y anhídrido maleico.

El componente B del copolímero de injerto con frecuencia tiene una estructura compleja y, en esencia, está compuesto de una base de injerto y una envoltura de injerto.

La base de injerto se puede obtener, a modo de ejemplo, mediante la reacción del 0 al 10% en peso de estireno y del 90 al 100% en peso de butadieno, y también del 0,01 al 5% en peso de componentes auxiliares, con los datos del porcentaje en peso que se basan en la base de injerto.

La envoltura de injerto se puede obtener, por ejemplo, mediante la reacción de estireno y acrilonitrilo, y además entre el 0,01 y el 5% en peso de componentes auxiliares (porcentaje en peso, basado en la envoltura de injerto), en presencia de la base de injerto.

La composición termoplástica preferentemente comprende al menos un polímero B de injerto termoplástico con entre el 20 y el 80% en peso de contenido de caucho. La composición de moldeo también puede comprender dos o más polímeros de injerto diferentes.

Para la preparación del polímero de injerto es preferible utilizar peroxodisulfato como iniciador, pero también se puede utilizar un sistema iniciador redox, en particular que comprenda un peróxido orgánico, y además al menos un agente reductor. El peróxido orgánico utilizado preferentemente comprende un compuesto seleccionado del grupo de peróxido de di-*terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *terc*-butilo, e hidroperóxido de *p*-mentano, y sus mezclas. El agente reductor utilizado por lo general comprende al menos un compuesto soluble en agua con actividad reductora.

En una realización particular de la invención, la preparación del copolímero B de injerto utiliza un sistema iniciador redox que comprende un peróxido orgánico seleccionado del grupo de hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *p*-mentano, y sus mezclas, y además al menos un agente reductor seleccionado del grupo de sales del ácido

sulfínico, sales del ácido sulfuroso, ditionita sódica, sulfito sódico, hiposulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ácido ascórbico, y también sus sales, Rongalit C (formaldehído-sulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcares, sales ferrosas, sales estannosas, y sales de titanio (III).

- 5 Es preferible que para la preparación de la base de injerto (B1) se realice una polimerización en emulsión y que se utilice peroxodisulfato de potasio como iniciador.

10 Los ejemplos de procesos de preparación adecuados para los copolímeros de injerto B son la polimerización en emulsión, polimerización en solución, polimerización en suspensión, o polimerización en masa, y los copolímeros de injerto B aquí se preparan preferentemente mediante polimerización en emulsión acuosa con radicales libres. El documento WO-A 2002/10222, DE-A 28 26 925, y también el documento EP-A 022 200 entre otros, describen procesos de polimerización adecuados.

15 A modo de ejemplo, la base de injerto se puede preparar mediante la polimerización en emulsión acuosa iniciada con radicales libres, utilizando como carga inicial una fracción de los monómeros en un medio de reacción acuoso y añadiendo la cantidad de monómeros residuales restantes, si es adecuado, en el medio de reacción acuoso después de la iniciación de la reacción de polimerización con radicales libres. También es posible utilizar como carga inicial al menos una fracción del iniciador de la polimerización con radicales libres y, si es adecuado, de agentes auxiliares adicionales en el medio de reacción acuoso, para llevar al medio de reacción acuoso resultante a la temperatura de polimerización, y añadir los monómeros al medio de reacción acuoso a esta temperatura. Esta introducción también puede adoptar la forma de una mezcla, por ejemplo, la forma de una emulsión monomérica acuosa.

25 La reacción se inicia mediante iniciadores de la polimerización con radicales libres solubles en agua o solubles en aceite, por ejemplo, peróxidos orgánicos o inorgánicos (por ejemplo, peroxodisulfato o peróxido de benzoilo), o con la ayuda de sistemas iniciadores redox. Se prefiere que en la preparación de la base de injerto se utilice peroxodisulfato como iniciador. La cantidad de iniciador de radicales libres utilizado, en función de la cantidad total de monómero, por lo general está entre el 0,1 y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 3% en peso, y en particular de forma preferente entre el 0,2 y 1,5% en peso.

30 La distribución de tamaños de partícula de los copolímeros B de injerto puede ser mono-, bi-, o polimodal. De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, la distribución de tamaños de partícula es bimodal.

35 Los tamaños de partícula medios y las distribuciones de tamaños de partícula indicados son los tamaños determinados a partir de la distribución acumulativa de pesos. Estos y otros tamaños de partícula indicados para los fines de la presente invención por lo general son los tamaños de partícula medios en peso determinados por medio de una ultracentrífuga analítica mediante el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid.-Zeitschrift und Z.-Polymere 250 (1972), páginas 782-796.

40 El término copolímero de injerto incluye una mezcla de diferentes cauchos de injerto. A modo de ejemplo, se puede añadir la emulsión de uno o más cauchos de injerto adicionales a la mezcla de reacción acuosa de un caucho de injerto. La mezcla de estos cauchos de injerto a continuación se puede aislar. Es particularmente preferible aislar un caucho de injerto a partir de su mezcla de reacción.

45 El componente C de acuerdo con la invención:

50 Las fibras de vidrio de acuerdo con la invención son fibras de vidrio disponibles en el mercado, por ejemplo, las fibras de vidrio A, E, C o S tradicionales. Se prefieren fibras que no contengan álcalis o con un bajo contenido en álcalis. Las longitudes habituales son de 0,1-15 mm o hilados de vidrio sin fin. Los diámetros típicos de las fibras de vidrio son de 10-100 μm , preferentemente de 10-25 μm . Normalmente, estas fibras ya contienen un apresto, necesario para mejorar la adhesión a la matriz polimérica. También se pueden utilizar fibras aderezadas de acuerdo con la invención. El componente C con frecuencia se utiliza en una cantidad del 5 al 50% en peso, preferentemente entre el 10 y el 40% en peso y en una realización particular entre el 20 y el 35% en peso.

El componente D de acuerdo con la invención:

60 Como promotor de la adhesión, la composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener polímeros con grupos funcionales, tales como epoxi, anhídrido maleico o grupos imida. Se prefieren los polímeros que contienen unidades monoméricas de anhídrido maleico en una cantidad del 1-30% en peso.

El componente E de acuerdo con la invención:

65 Opcionalmente, como componente adicional de acuerdo con la invención, se puede añadir un componente funcional de bajo peso molecular con, por ejemplo, funciones epoxi, anhídrido maleico o imida maleica. Los

ejemplos típicos son copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de imida N-fenilmaleica-anhídrido maleico.

Los componentes F de acuerdo con la invención:

5 Opcionalmente, como componente adicional de acuerdo con la invención, se pueden añadir polímeros o aditivos adicionales. Los polímeros que se podrían añadir pueden ser, por ejemplo: policarbonato, PMMA, poliéster, poliamida, poliolefinas y/o poliuretanos termoplásticos.

10 Los policarbonatos y, respectivamente, poliéster carbonatos adecuados pueden ser por ejemplo lineales o ramificados. Los productos ramificados se obtienen preferentemente mediante la incorporación de entre el 0,05 y el 2,0% molar, en función de todos los difenoles utilizados, de compuestos cuya funcionalidad es de tres o superior, por ejemplo, aquellos que tienen tres o más grupos OH fenólicos. Los policarbonatos y poliéster carbonatos pueden comprender halógeno unido a un sistema aromático, preferentemente bromo y/o cloro. No obstante, preferentemente están libres de halógeno. Sus pesos moleculares medios (M_w , medio en peso; determinado, por ejemplo, por ultracentrifugación o medición de la luz dispersada) se encuentran entre 10.000 y 200.000, preferentemente entre 20.000 y 80.000.

20 Los poliésteres termoplásticos adecuados preferentemente son polialquilen tereftalatos, es decir, productos de reacción compuestos de ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos (por ejemplo, dimetil ésteres o anhídridos) y de dioles alifáticos, cicloalifáticos, o arilalifáticos, y mezclas de estos productos de reacción. Los polialquilen tereftalatos preferidos se pueden preparar a partir de ácidos tereftálicos (o de sus derivados reactivos) y a partir de dioles alifáticos o cicloalifáticos que tengan entre 2 y 10 átomos de carbono, mediante métodos conocidos (véase *Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook]*, volumen VIII. pp. 695 y siguientes, Carl Hanser Verlag, Múnich 1973).

Las poliamidas adecuadas son homopoliamidas, copoliamidas, y mezclas de estas poliamidas conocidas. Estas pueden ser poliamidas semi-cristalinas y/o amorfas.

30 Las poliamidas semi-cristalinas que se pueden utilizar son nylon-6, nylon-6,6, y sus mezclas, y los copolímeros correspondientes constituidos de estos componentes. También es posible utilizar poliamidas semi-cristalinas cuyo componente ácido está compuesto en su totalidad o en un cierto grado de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adipico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, y cuyo componente diamina está compuesto en su totalidad por un cierto grado de *m*- y/o *p*-xililendiamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforondiamina, y cuya constitución es conocida. También se puede hacer mención a poliamidas que se preparan en su totalidad o en cierto grado a partir de lactamas que tienen entre 7 y 12 átomos de carbono en el anillo, dado el caso con la utilización simultánea de uno o más de los componentes de partida anteriormente mencionados.

40 Las poliamidas amorfas que se pueden utilizar son productos conocidos que se obtienen mediante la policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, *m*- y/o *p*-xililendiamina, bis (4-aminociclohexil)-metano, bis (4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3-aminometilo, 3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis (aminometil)-norbornano, y/o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos, tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, 2,2,4- y/o ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico, y ácido tereftálico.

50 Otros copolímeros adecuados son los obtenidos a través de la policondensación de una pluralidad de monómeros, y también copolímeros preparados mediante adición de ácidos aminocarboxílicos, tales como el ácido ϵ -aminocaproico, ácido ω -aminoundecanoico, o ácido ω -aminoláurico, o sus lactamas. Las poliamidas amorfas particularmente adecuadas son las poliamidas preparadas a partir de ácido isoftálico, y a partir de hexametildiamina y de otras diaminas, tales como 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2,5- y/o 2,6-bis (aminometil)-norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, y ϵ -caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y lauro lactama; o a partir de ácido tereftálico y de la mezcla de isómeros compuesta de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

60 Si también se hace uso de al menos un polímero seleccionado del grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliéster carbonatos, y poliamidas, su cantidad es de hasta 500 partes en peso, preferentemente hasta 400 partes en peso, y en particular preferentemente hasta 300 partes en peso (basado, en cada caso, en 100 partes en peso de la matriz polimérica A + el copolímero de injerto B).

65 No obstante, también es posible utilizar mezclas compuestas de dos o más de los polímeros mencionados. Las composiciones de moldeo termoplásticas de la invención pueden comprender, en función de los componentes ABS, entre el 0 y el 90% en peso, preferentemente entre el 0 y el 50% en peso, en particular preferentemente entre el 0 y el 20% en peso, de los polímeros anteriormente mencionados.

Los aditivos típicos pueden ser lubricantes tales como aceite mineral, aceite de silicona, ftalatos, ceras, estearatos, diaminas (por ejemplo, estearil bis etilendiamina), agentes de relleno orgánicos o inorgánicos, tales como dióxido de titanio, carbonato de calcio, talco, carbono, dióxido de silicio, estabilizantes UV tales como HALS (estabilizantes de luz amina con impedimento estérico), triazinas, absorbentes, estabilizantes térmicos tales como fenoles impedidos, vitamina E, colorantes, pigmentos, lotes de color (por ejemplo, negro de carbono en una matriz polimérica), etc. o aditivos adicionales, utilizados habitualmente en polímeros.

Los aditivos auxiliares y de procesamiento que se pueden añadir a las composiciones de moldeo ABS de la invención comprenden cantidades entre el 0 y el 10% en peso, preferentemente entre el 0 y el 5% en peso, en particular entre el 0 y el 4% en peso, de diversos aditivos. Los aditivos que se pueden utilizar son cualquiera de las sustancias que se utilizan habitualmente para el procesamiento o la modificación de los polímeros.

Los ejemplos que se pueden mencionar son tintes, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizantes para mejorar la estabilidad térmica, estabilizantes para incrementar la resistencia a la luz, estabilizantes para incrementar la resistencia a la hidrólisis y agentes químicos para contrarrestar la descomposición térmica, y, en particular, lubricantes, que son ventajosos para la producción de cuerpos moldeados. Estos aditivos adicionales se pueden dosificar en el material en cualquier fase del proceso de preparación o producción, preferentemente en una etapa temprana, con el fin de utilizar el efecto estabilizante (u otros efectos específicos) de los aditivos en una fase temprana. Con respecto a otros agentes auxiliares y aditivos convencionales, se hace referencia a modo de ejemplo a "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter y Müller, cuarta edición, Hanser Publ., Múnich, 1996.

Los ejemplos de pigmentos adecuados son el dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino, óxidos de hierro, o negro de carbono, y también la clase completa de pigmentos orgánicos.

Los ejemplos de colorantes adecuados son cualquiera de los colorantes que se pueden utilizar para la coloración transparente, semitransparente o no transparente de polímeros, en particular aquellos que son adecuados para la coloración de los copolímeros de estireno.

Los ejemplos de retardantes de la llama adecuados que se pueden utilizar son los compuestos conocidos por el experto en la materia y que comprenden halógenos o comprenden fósforo, siendo otros ejemplos el hidróxido de magnesio, y también otros compuestos familiares, o una mezcla de estos.

Los ejemplos de antioxidantes adecuados son antioxidantes fenólicos mononucleares o polinucleares estéricamente impedidos, que pueden tener diversos tipos de sustitución y que también pueden formar enlaces puente por medio de sustituyentes. Entre éstos no sólo están los compuestos monoméricos sino también compuestos oligoméricos que pueden estar constituidos de una pluralidad de sistemas parentales fenólicos. También se pueden utilizar hidroquinonas y compuestos sustituidos análogos de hidroquinona, así como antioxidantes basados en tocoferoles y en derivados de éstos. También es posible utilizar una mezcla de diversos antioxidantes. En principio, es posible utilizar cualquiera de los compuestos disponibles en el mercado o compuestos adecuados para copolímeros estirénicos, por ejemplo, Irganox. Las sustancias conocidas como co-estabilizantes, en particular co-estabilizantes que comprenden fósforo o que comprenden azufre, se pueden usar simultáneamente junto con los antioxidantes fenólicos mencionados a modo de ejemplo anteriormente. La persona experta la materia conoce estos co-estabilizantes que comprenden P o que comprenden S.

Los ejemplos de estabilizantes de luz adecuados son diversos resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles, y benzofenonas sustituidos. Los agentes de mateado que se pueden utilizar no sólo son sustancias orgánicas, tales como el talco, perlas de vidrio, o carbonatos metálicos (por ejemplo, $MgCO_3$, $CaCO_3$), sino también partículas poliméricas – en particular, partículas esféricas cuyos diámetros d_{50} (promedio en peso) están por encima de 1 mm – basado en, por ejemplo, metacrilato de metilo, compuestos de estireno, acrilonitrilo, o una mezcla de éstos. También es posible usar polímeros que comprendan monómeros copolimerizados ácidos y/o básicos.

Los ejemplos de agentes antigoteo adecuados son polímeros de politetrafluoroetileno (teflón) y poliestireno de peso molecular ultraelevado (peso molecular M_w por encima de 2.000.000).

Las composiciones de moldeo de la invención se pueden preparar a partir de componentes A, B y C (y, si se desea, a partir de polímeros adicionales, agentes de relleno y también de aditivos convencionales), mediante cualquiera de los métodos conocidos. Es posible que los componentes se mezclen mediante mezcla en estado fundido, por ejemplo, mediante extrusión, amasado, o laminación de los componentes juntos. Esto se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de, por ejemplo, 160 a 400 °C, preferentemente entre 180 y 280 °C. En una realización preferida, el componente (B) se aísla en parte o completamente de antemano de la dispersión acuosa obtenida durante las respectivas etapas de preparación. A modo de ejemplo, los copolímeros de injerto B pueden adoptar la forma de migas/polvos húmedos o secos cuando se mezclan con granulos de la matriz copolimérica termoplástica A en un extrusor.

La invención también proporciona la utilización de las composiciones descritas para la producción de cuerpos moldeados, tales como láminas o productos semiacabados, hojas, fibras, o espumas, y también los cuerpos moldeados correspondientes, tales como láminas, productos semiacabados, hojas, fibras, o espumas. El procesamiento se puede llevar a cabo por medio de los métodos de procesamiento termoplástico conocidos, y en particular los procesos de producción que se pueden utilizar son termoformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado, moldeo por soplado, moldeo por compresión, sinterización a presión u otros tipos de sinterización, dándose preferencia al moldeo por inyección

Los ejemplos siguientes se utilizan para ilustrar adicionalmente la invención:

Ejemplo: Preparación general de la matriz copolimérica A

Se pueden preparar diversas realizaciones de la matriz copolimérica A mediante la polimerización en masa o en solución, por ejemplo, en un disolvente orgánico, tal como tolueno o etilbenceno.

Como referencia para las operaciones de este documento se puede utilizar un proceso como se describe en términos generales a modo de ejemplo en Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol) [Polystyrene], Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1969, páginas 122 y ss., líneas 12 y ss. También es posible preparar una matriz en forma de mezcla de dos (o más) matrices.

1a) En un ejemplo específico, se puede preparar la matriz copolimérica (A-1) con una viscosidad V_z de 80 ml/g, partiendo del 65% en peso de estireno y el 35% en peso de acrilonitrilo a una temperatura entre 150 y 180 °C con una relación de entre el 10 y el 20% de disolvente, sin el uso de iniciador.

1b) Como alternativa, se puede preparar una matriz copolimérica (A-2), con una viscosidad V_z de 80 ml/g, partiendo del 75% en peso de estireno y del 25% en peso de acrilonitrilo.

1c) Se puede preparar una matriz copolimérica (A-3), con una viscosidad V_z de 60 ml/g, partiendo del 75% en peso de estireno y del 25% en peso de acrilonitrilo.

1d) Se puede preparar una matriz copolimérica (A-4), con una viscosidad V_z de 60 ml/g, partiendo del 81% en peso de estireno y del 19% en peso de acrilonitrilo.

1e) Se puede preparar una matriz copolimérica (A-5), con una viscosidad V_z de 60 ml/g, partiendo del 67% en peso de estireno y del 33% en peso de acrilonitrilo.

Ejemplo: Preparación de una matriz copolimérica (A) con fibras de vidrio (C)

Se preparó una mezcla del 35% en peso de fibras de vidrio (fabricante: Owens Corning, FT574, de tipo cortada con un longitud de 3,0 mm) con el 65% en peso de las siguientes matrices poliméricas:

A-1: S/AN 65/35,

A-2: S/AN 75/25,

F-1: Lote de color: 35% de negro de carbono y 65% de matriz copolimérica A-2

La composición se realizó en una máquina extrusora (fabricante: Berstorff ZE25 UD = 33D) a una temperatura de 240 °C y 250 rpm. El polímero se extruyó a través de una placa matriz y las hebras de polímero enfriadas con agua se granularon.

El polímero granulado se moldeó por inyección con una máquina de moldeo por inyección normal (LG ID 75EN) a 240 °C, fuerza de sujeción 75MT, velocidad de inyección al 60%, 55 °C de temperatura del molde para una muestra de 3,2 mm de espesor utilizada para la prueba de tensión/deformación de acuerdo con la norma ASTM D638 y para una muestra de 3,2 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D256.

Para mostrar las propiedades de las composiciones se realizaron las siguientes pruebas:

– Resistencia a la tracción (ASTM D-638)

– Impacto (ASTM D-256)

– Evaluación visual (1: FV no visibles, 10: aspecto superficial mate y muy áspero, ISO306).

A continuación se comparan los métodos de ensayo que también se pueden utilizar para la caracterización de las composiciones termoplásticas:

a) La resistencia a la tracción y el módulo de flexión se determinan a una temperatura de 23 °C de acuerdo con la norma ASTM D-638.

ES 2 437 324 T3

b) Penetración (tenacidad multiaxial) [Nm]:

La penetración se determina con la norma ISO 6603-2 en placas (60 x 60 x 2 mm, producidas de acuerdo con la norma ISO 294 en un molde de menaje a una temperatura de fusión de 240 °C y a una temperatura del molde de 50 °C).

c) Fluidez (MVR [ml/10³]):

La fluidez se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 B en una masa fundida de polímero a 220 °C con una carga de 10 kg.

d) Elasticidad (módulo de elasticidad [MPa]):

La elasticidad se somete a ensayo de acuerdo con la norma ISO 527-2/1A/50 en muestras de ensayo (producidos de acuerdo con la norma ISO 294 a una temperatura de fusión de 250 °C y a una temperatura del molde de 60 °C).

e) Viscosidad

El número de viscosidad (V_2) se determina de acuerdo con la norma DIN 53726 en una solución al 0,5% del polímero en DMF.

f) Evaluación visual (1: FV no visibles, 10: aspecto superficial mate y muy áspero)

Ejemplo 1

Los componentes utilizados en los ejemplos siguientes son los que se exponen a continuación:

Componente A-1: S/AN 65/35 (VLP)

Componente A-2: S/AN 75/25 (VL3)

Componente C-1: Fibra de vidrio (Owens Corning FT584)

Componente D-1: PMMA (LG IF 870S)

Componente E-1: SAN-MA (BASF VT2421)

Componente F1: Lotes de color: 35% de negro de carbono y 65% de S/AN 75/25

Tabla 1

	Ejemplo 0 *	Ejemplo 1 *	Ejemplo 2 *
A-1	65		
A-2		65	65
C-1	35	35	35
D-1			
E-1			1
F-1	2,4	2,4	2,4
Elasticidad a la tracción	95	90	92
Evaluación visual	10	8	7
	Ejemplo 3 *	Ejemplo 4 *	Ejemplo 5
A-1			
A-2	65	65	65
C-1	35	35	35
D-1			5
E-1	2	5	
F-1	2,4	2,4	2,4
Elasticidad a la tracción	95	100	93
Evaluación visual	7	6	7
(* Ejemplos comparativos)			

Los ejemplos de acuerdo con la invención tienen una mejor evaluación visual que las composiciones termoplásticas de la técnica anterior.

Ejemplo 2

En un segundo experimento, se muestra el efecto de añadir S/AN/MA.

5 Como resinas básicas, se utilizaron calidades comerciales de ABS (Terluran GP-22, BASF AG, Alemania, y Terluran GP-35, BASF AG), y se mezclaron en condiciones de mezcla con fibras de vidrio, componentes SAN y S/AN/MA.

10 El componente A-3 contiene un 25% de la AN.

Tabla 2

Elementos de prueba	Ejemplo 7 *	Ejemplo 8 *	Ejemplo 9 *	Ejemplo 10 *
Receta:				
Terluran GP-22	80	40	40	
Terluran GP-35				80
Componente A3		40	37	
Componente C1	20	20	20	20
Componente E1			3	
Resistencia a la tracción, Kgf/cm ²	950	990	1040	810
Resistencia a la flexión, Kgf/cm ²	1200	1380	1580	1140
Módulo de flexión, Kgf/cm ²	56000	57300	56700	48200
Impacto Izod, Kgf. cm/cm	8	6	9	8
MVI, cc/10 min.	4,5	10	10	10
VST, °C	105	107	107	101
HDT, °C	102	NA	NA	NA
Densidad, g/cm ³	1,18	1,19	1,19	1,18
Contenido de FV,%	20	20	20	20
Elementos de prueba	Ejemplo 11 *	Ejemplo 12 *	Toray, ABS reforzado con GF con un 20% de fibra de vidrio	
Receta:				
Terluran GP-22	77	75		
Styroflex 2G66	3	5		
Styrolux 3G55				
Componente C1	20	20		
Resistencia a la tracción, Kgf/cm ²	920	910	1080	
Resistencia a la flexión, Kgf/cm ²	1340	1350	1470	
Módulo de flexión, Kgf/cm ²	55900	56400	56000	
Impacto Izod, Kgf. cm/cm	6	6	4	
MVI, cc/10 min.	10	10	7	
VST, °C	105	105	NA	
HDT, °C	NA	NA	103	
Densidad, g/cm ³	1,19	1,19	1,19	
Contenido de FV,%	20	20	20	
(* Ejemplos comparativos)				

Ejemplo 3

En el tercer experimento, se describe el efecto del contenido de acrilonitrilo sobre el efecto visual de un SAN reforzado con fibra de vidrio:

5

Tabla 3

La matriz A-3 contiene un 25% de AN.						
La matriz A-4 contiene un 19% de AN.						
La matriz A-5 contiene un 33% de AN.						
	Ejemplo 21 *	Ejemplo 22 *	Ejemplo 23 *	Ejemplo 24 *	Ejemplo 25 *	Ejemplo 26 *
A-3		40	70	80	70	40
A-4	80	40	10			
A-5					10	40
C-1	20	20	20	20	20	20
Total AN contenido en la matriz	19	22	24	25	26	29
Evaluación visual:	10	9	7-8	7-8	7-8	9
(* Ejemplos comparativos)						

10 Como se puede ver, se observa una buena evaluación visual para aquellas composiciones termoplásticas reforzadas con fibra de vidrio que tienen un contenido de acrilonitrilo total en la matriz del 24 al 26% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende los siguientes componentes:

- 5 Al menos el 5% de un copolímero A que consiste en:
- 1.1.1 72-76% de monómero(s) vinil aromático(s) A1
 - 1.1.2 24-28% de componente(s) monomérico(s) de cianuro de vinilo A2,

10 5-50% de fibra de vidrio C, y que contiene como componente adicional:

0,01-10% de un copolímero D, que contiene:

- 15 D1: 70-100% de monómero(s) de metacrilato de alquilo
D2: 0-20% de monómero(s) de acrilato de alquilo
D3: 0-10% de otro monómero copolimerizable.

2. Una composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene como componente de fibras de vidrio C, fibras de vidrio que tienen un diámetro de 10 a 25 micrómetros y una longitud de 0,1 a 15 mm.

20 3. Una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, que contiene como componente funcional E adicional al menos un compuesto de bajo peso molecular que contiene un grupo epoxi o una función anhídrido maleico o imida maleica.

25 4. Una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, como componentes K adicionales, uno o más componentes seleccionados del grupo de agentes dispersantes (AD), sustancias tamponantes (ST), reguladores del peso molecular (RP), agentes de relleno (AR), y aditivos (D).

30 5. Una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene como componente F adicional al menos un polímero del grupo que comprende policarbonatos, PMMA, poliésteres, poliamidas, poliolefinas y poliuretanos termoplásticos.

35 6. Un proceso para la preparación de una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la preparación del copolímero A mediante la polimerización en masa o polimerización en solución o polimerización en emulsión, y a continuación la mezcla del copolímero termoplástico A y el componente de fibra de vidrio C y, también, si es apropiado, los componentes adicionales y/o los polímeros termoplásticos adicionales.

40 7. Uso de una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la preparación de cuerpos moldeados.

8. Un cuerpo moldeado, producido a partir de una composición termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.