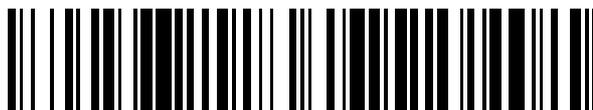


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 640**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2005 E 05707154 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1716203**

54 Título: **Masas de moldeo de polímeros de estireno con superficie mate**

30 Prioridad:

09.02.2004 DE 102004006442

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

10.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HUBER, ROBERT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 466 640 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

Masas de moldeo de polímeros de estireno con superficie mate

5 La invención se refiere a mezclas de polímeros que contienen

A) 50-95 % en peso de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)

B) 4-49 % en peso de poliestireno resistente al impacto (HIPS)

10

C) 1 - 46 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE)

dando 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 la modificación del perfil de propiedades, los mismos se procesan también con otros polímeros termoplásticos, en particular policarbonato (PC) o poliamida (PA) hasta dar combinaciones.

20 El documento WO 00/36010 describe masas de moldeo termoplásticas de polímeros de ABS o ASA que para mejorar la fluidez con una capacidad de desmoldeo al mismo tiempo buena se mezclan con copolímeros de bloque de estireno-butadieno elastoméricos.

25 Por el documento WO 99/46330 son conocidas mezclas de copolímeros de bloque de estireno-butadieno elastoméricos y rígidos con poliestireno.

30 La Patente de Estados Unidos 5.760.134 describe mezclas de polímeros que contienen A) del 30 al 90 % en peso de un copolímero de injerto, en el que se ha injertado SAN sobre un caucho de poliacrilato (= ASA), B) del 1 al 50 % en peso de un homopolímero de estireno o de un copolímero de estireno con acrilonitrilo y C) del 1 al 70 % en peso de un copolímero de bloque con elasticidad como caucho de al menos un bloque duro A vinil aromático y al menos un bloque blando B/A, preferentemente de butadieno-estireno.

35 A causa de la incompatibilidad entre ABS y poliestireno, las combinaciones de ABS o ASA y poliestireno convencional (GPPS) o poliestireno resistente al impacto (HIPS) no se emplean comercialmente.

40 El objetivo de la invención era facilitar masas de moldeo de polímeros de ABS con superficie mate y propiedades mecánicas suficientes que fuesen más económicas que las masas de moldeo empleadas actualmente de ABS. Además, con las masas de moldeo se tenía que poder conseguir un tiempo de ciclo reducido durante el termoconformado por lo que se consigue adicionalmente un potencial de ahorro.

40 Por consiguiente se hallaron las masas de moldeo que se han descrito anteriormente.

Preferentemente, las mezclas de polímero contienen los componentes

45 A) 65 - 90 % en peso de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)

B) 5 - 25 % en peso de poliestireno resistente al impacto (HIPS) y

C) 5 - 15 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE)

50

Componente A)

55 Como componente A son adecuados los polímeros conocidos como polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Por norma general consisten en una matriz de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) con un peso molecular medio M_w en el intervalo de 40.000 a 200.000 g/mol y un caucho de injerto. La matriz de SAN se puede obtener de forma conocida mediante polimerización en sustancia, solución, suspensión, precipitación o emulsión. El caucho de injerto por norma general consiste en un núcleo de injerto de un polidieno sobre el que se ha aplicado una envoltura de injerto de estireno.

60 Componente B)

65 Como componente B) es adecuado el poliestireno resistente al impacto (HIPS). El poliestireno resistente al impacto se puede obtener mediante polimerización en masa o solución de estireno en presencia de polibutadieno o copolímeros de bloque de estireno-butadieno. A este respecto se produce una matriz de poliestireno con partículas de caucho incluidas que pueden configurar diferentes morfologías, por ejemplo, partículas de cápsulas o partículas de células y que pueden presentar diferentes tamaños de partícula medios.

Componente C)

El componente C) actúa como mediador de compatibilidad entre los componentes A) y B), de tal manera que se obtienen masas de moldeo con propiedades mecánicas suficientes.

5 Preferentemente, el S-TPE presenta un alargamiento de rotura de más del 300 %, de forma particularmente preferente más del 500 %, en particular más del 600 %, medido según la norma ISO 527 y se añade mediante mezcla en una cantidad en el intervalo del 1 al 49 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso, en relación con la masa de moldeo de poliestireno. De forma particularmente preferente se añade mediante mezcla como S-TPE un copolímero de bloque de estireno-butadieno lineal o con forma de estrella con bloques de poliestireno S situados en el exterior y bloques de copolímero de estireno-butadieno situados entre medias con distribución estadística de estireno-butadieno (S/B)_{random} o un gradiente de estireno (S/B)_{taper}.

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

20 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 forma particularmente 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.

25 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, en relación con todo el copolímero de bloque. El porcentaje de 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.

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

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

40 Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención se pueden procesar, por ejemplo, mediante termoconformado hasta dar piezas moldeadas con superficie mate y propiedades mecánicas suficientes. Estas piezas moldeadas se pueden usar, por ejemplo, en la construcción de automóviles, en particular para cuadros de mandos en vehículos utilitarios o para tableros de pantalla mates. A este respecto se puede reducir el tiempo de ciclo en comparación con masas de moldeo de ABS puras en hasta el 40 %.

45 **Ejemplos:**

Sustancias de uso:

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

HIPS Poliestireno resistente al impacto PS 485 I de BASF Aktiengesellschaft con MVR 220/5 de 5,0 cm³/10 min

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

Métodos de ensayo:

60 Las probetas para los ensayos mecánicos se cortaron longitudinal y transversalmente a partir de las placas. Se determinaron el módulo de elasticidad, tensión de fluencia, tensión de rotura y alargamiento al estiramiento en el ensayo de tracción según la norma ISO 527-2.

Las temperaturas de reblandecimiento Vicat VST/A y VST/B se determinaron según la norma de ensayo DIN ISO 306.

65 El brillo se midió según la norma DIN 67530 con un ángulo de medición de 60°.

ES 2 466 640 T3

La medición de la resistencia a la penetración por impacto se realizó según la norma ISO 6603.

Ejemplos 1 - 5 y ensayos comparativos V1, V2

- 5 Las sustancias de uso se extruyeron con los porcentajes en peso indicados en la Tabla 1 hasta dar placas de 300 mm de anchura de 2 mm de espesor. El brillo y las propiedades mecánicas están resumidos en la Tabla 1.

Ejemplo 6

- 10 Las sustancias de uso se extruyeron con los porcentajes en peso indicados en la Tabla 1 hasta dar placas de 1200 mm de anchura de 1,5 mm de espesor con graneado en el lado superior. El brillo y las propiedades mecánicas están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1

	V1	V2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
ABS	100	95	90	85	80	75	70	60
HIPS		5	5	10	15	15	20	30
SB			5	5	5	10	10	10
Brillo de lado anterior	84	69	79	66	59	51	39	
Brillo de lado posterior	83	71	68	58	50	45	31	2
Penetración [Nm]	31,5	19,3	26,3	18,8	15,2	19,5	14,5	7,1
VST/B [°C]	89,4	88,5	84,5	84,5	89,1	80,0	81,0	80,5
VST/A [°C]	104,8	104,4	104,3	102,2	103,7	103,6	103,7	102,5
longitudinalmente								
Módulo de elasticidad [MPa]	1776	1760	1613	1618	1608	1441	1440	1303
Tensión de fluencia [Mpa]	37,1	34,1	32,7	31,5	30,6	28,4	27,4	22,6
Tensión de rotura [MPa]	27,6	26,3	25,7	25,7	25,5	24,7	24,9	21
Alargamiento al estiramiento [%]	2,9	2,6	3,2	2,8	2,7	3,2	3,0	2,3
Alargamiento de rotura Nom. [%]	11	37	59	61	56	69	72	28,6
Trabajo de rotura [mJ/mm]	196	536	815	824	760	881	905	318
transversalmente								
Módulo de elasticidad [MPa]	1755	1745	1475	1503	1524	1250	1247	1119
Tensión de fluencia [Mpa]	37,5	33,1	28,1	28,7	27,0	22,06	21,3	18,1
Tensión de rotura [MPa]	27,3	25,2	22,5	21,9	22,2	20,6	20,0	17,3
Alargamiento al estiramiento [%]	2,9	2,4	2,5	2,3	2,2	2,4	2,3	2,1
Alargamiento de rotura Nom. [%]	8	29	48	33	22	46	33	17,4
Trabajo de rotura [mJ/mm]	150	408	565	393	273	427	336	159

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de polímeros que contienen
- 5 A) 50 - 95 % en peso de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
 B) 4 - 49 % en peso de poliestireno resistente al impacto (HIPS)
 C) 1 - 46 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE)
 dando la suma de A), B) y C) el 100 % en peso.
- 10 2. Mezclas de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** contienen
- A) 65 - 90 % en peso de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
 B) 5 - 25 % en peso de poliestireno resistente al impacto (HIPS)
 C) 5 - 15 % en peso de un elastómero termoplástico a base de estireno (S-TPE)
- 15 3. Mezclas de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas por que** el componente C) es un copolímero de bloque de estireno-butadieno de estructura S-(S/B)-S, representando S un bloque de poliestireno y S/B un bloque de copolímero de estireno-butadieno.
- 20 4. Mezclas de polímeros de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas por que** el bloque de copolímero de estireno-butadieno S/B del componente C) presenta una distribución estadística de las unidades de estireno y butadieno.
- 25 5. Mezclas de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** el componente C) está construido a partir del 15 al 50 % en peso de butadieno y del 50 al 85 % en peso de estireno.
6. Mezcla de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizada por que** el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) del componente C) está construido a partir del 30 al 70 % en peso de estireno y del 25 al 70 % en peso de butadieno.
- 30 7. Mezcla de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizada por que** el porcentaje de los bloques de poliestireno S se encuentra en el intervalo del 5 al 40 % en peso.
- 35 8. Mezcla de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizada por que** el contenido en 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) se encuentra por debajo del 20 %.