

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 115**

51 Int. Cl.:

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: **15.05.2003 E 03755102 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 1511807**

54 Título: **Procedimiento para la producción de composiciones de ABS con propiedades de tenacidad mejoradas**

30 Prioridad:

28.05.2002 DE 10223646

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

22.09.2014

73 Titular/es:

**STYROLUTION (JERSEY) LIMITED (100.0%)
Whiteley Chambers, Don Street, St Helier
Jersey JE4 9WG Channel Islands, GB**

72 Inventor/es:

**EICHENAUER, HERBERT y
MOSS, STEFAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 497 115 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

Procedimiento para la producción de composiciones de ABS con propiedades de tenacidad mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de composiciones de ABS bi-, tri- o multimodales con propiedades mecánicas mejoradas.

10 Las composiciones de ABS son sustancias sintéticas de dos fases a partir de un copolímero termoplástico de monómeros formadores de resina por ejemplo estireno y acrilonitrilo, así como al menos un polímero de injerto, que puede obtenerse mediante polimerización de uno o varios monómeros formadores de resina, por ejemplo el homopolímero de butadieno o copolímero de butadieno mencionados anteriormente, en presencia de un caucho, como base de injerto.

15 Las composiciones de ABS se utilizan ya desde hace muchos años en grandes cantidades como resinas termoplásticas para la fabricación de piezas moldeadas de todo tipo.

20 A este respecto el término composiciones de ABS (o composiciones del tipo ABS) se ha extendido en el transcurso del tiempo a través de composiciones, que se componen esencialmente de acrilonitrilo, butadieno y estireno, y comprende en el contexto de la presente invención también aquellas composiciones, en las que estos constituyentes se sustituyeron completa o parcialmente por constituyentes análogos. Ejemplos de constituyentes análogos para acrilonitrilo son por ejemplo metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida. Ejemplos de constituyentes análogos para estireno son por ejemplo α -metilestireno, cloroestireno, viniltolueno, p-metilestireno o terc-butilestireno. Un constituyente análogo para butadieno es por ejemplo isopreno.

25 Además de la producción directa de composiciones de ABS mediante procedimientos de polimerización en masa o en disolución, la producción de composiciones de ABS con el uso mediante polimerización en emulsión de cauchos de injerto producidos tiene, ahora como antes, una gran importancia, en particular en la fabricación de piezas moldeadas de alto brillo.

30 Habitualmente la producción de tales composiciones de ABS adecuadas como masas de moldeo tiene lugar mediante combinación de los polvos de caucho de injerto con resinas de copolímero de estireno/acrilonitrilo u otros componentes de resina termoplásticos adecuados sobre aparatos tales como por ejemplo amasadoras internas o prensas extrusoras o máquinas de tornillo sin fin.

35 El tratamiento del látex de injerto producido mediante polimerización en emulsión tiene lugar habitualmente a través de las etapas de procesamiento precipitación, lavado, secado mecánico y/o térmico. El secado térmico de un látex de injerto en la fase sólida requiere no obstante un elevado gasto de energía y, debido al riesgo de explosión de polvo relacionado con el secado, se lleva a cabo en secadoras equipadas especialmente, lo que limita considerablemente la rentabilidad de este procedimiento.

40 Además de la combinación empleada con frecuencia de secado de polvo y posterior combinación con los materiales termoplásticos, se describen en el estado de la técnica ya procedimientos para la modificación de la resistencia al impacto de materiales termoplásticos, que se basan en una incorporación de látex de caucho deshidratados mecánicamente sólo de manera parcial, directamente en polímeros termoplásticos sobre una prensa extrusora de husillo (véase por ejemplo el documento DE 20 37 784). Procedimientos de prensa extrusora evolucionados se describen en las publicaciones para información de solicitud de patente europea EP 0 534 235 A1, EP 0 665 095 A1, EP 0 735 077 A1, EP 0 735 078 A1, EP 0 734 825 A1 y EP 0 734 826 A1.

50 Una desventaja particular de estos procedimientos es la alta sollicitación del caucho/mezcla de materiales termoplásticos a la alta velocidad de cizalladura de hasta $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ en prensas extrusoras de husillo. Una desventaja adicional del procedimiento mencionado en último lugar consiste en su realización de procedimiento en varias etapas, dado que en primer lugar se extrae el agua, entonces el mezclado de masa fundida y por último en una etapa adicional de desgasificación residual se efectúa la desgasificación residual del polímero. Dado que la energía en las máquinas de husillo se introduce esencialmente como energía mecánica a través de los árboles de husillo, es además posible sólo de forma limitante, controlar la entrada de energía a través de aporte de calor y evitar una carga térmica de los polímeros.

60 Un método novedoso para la producción de composiciones de ABS con el uso de cauchos de injerto en emulsión se describe en el documento EP-A 867 463. A este respecto la composición de ABS se genera mediante mezclado de polímeros de caucho de injerto húmedos con resinas termoplásticas que se encuentran en forma fundida (por ejemplo copolímero de estireno/acrilonitrilo) en condiciones de reacción especiales en un reactor amasador.

65 En la producción de composiciones de ABS bi-, tri- o multimodales con el uso del procedimiento descrito en el documento EP-A 867 463 se estableció sin embargo que, en la producción de sistemas bimodales tal como por ejemplo de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento EP-A 867 463 resultan productos de ABS con una tenacidad insuficiente, en particular una resistencia al choque con probeta entallada insuficiente.

El documento WO 01/74944 describe un material de moldeo termoplástico, que se compone de (A) un primer caucho injertado con un tamaño de partícula promedio en peso de 0,05 a 0,3 micrómetros, (B) un segundo caucho injertado con un tamaño de partícula promedio en masa de 0,31 a 1,0 micrómetros, (C) un (co)polímero de cloruro de vinilo y opcionalmente (D) un copolímero de estireno.

En el documento US 6.380.306 se dan a conocer masas de moldeo termoplásticas, que se componen de A) un polímero termoplástico, B) un polímero de injerto con diámetro de partícula promedio d_{50} de 400 a 600 nm, C) un segundo polímero de injerto con distribución de tamaño de partícula bimodal (d_{50} de 25 a 200 nm y de 250 a 550 nm) y opcionalmente D) otros aditivos, tales como lubricantes. La invención se refiere también al uso de las masas de moldeo para la fabricación de distintos objetos conformados de manera especial.

El documento EP 0 867 463 describe un procedimiento continuo para la producción de materiales termoplásticos modificados con respecto a la resistencia al impacto. Para ello se incorpora un elastómero, en particular un copolímero de injerto opcionalmente en forma de partícula con un reactor amasador en una masa fundida de material termoplástico, siendo la relación de mezcla de elastómero : material termoplástico entre 4 : 1 y 1 : 4.

Por lo tanto existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de composiciones de ABS bi-, tri- o multimodales con propiedades mecánicas mejoradas, en particular una resistencia al choque con probeta entallada mejorada con el uso de un reactor amasador.

El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento en el que en la producción de los sistemas de ABS bi-, tri- o multimodales en un reactor amasador se mantuvieron tamaños de partícula especiales y relaciones de cantidades especiales de los polímeros de caucho utilizados para la síntesis de los polímeros de caucho de injerto así como composiciones especiales para los polímeros de caucho de injerto.

Es objetivo de la presente invención un procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas del tipo ABS que contienen

A) al menos un caucho de injerto obtenido mediante polimerización en emulsión de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida en presencia de uno o varios látex de caucho, ascendiendo el diámetro de partícula medio d_{50} del látex de caucho o de los látex de caucho a ≤ 180 nm,

B) al menos un caucho de injerto obtenido mediante polimerización en emulsión de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida en presencia de uno o varios látex de caucho, ascendiendo el diámetro de partícula medio d_{50} del látex de caucho o de los látex de caucho a ≥ 220 nm, seleccionándose los látex de caucho de polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno con hasta el 20 % en peso de estireno incorporado y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con hasta el 15 % en peso de acrilonitrilo incorporado, y

C) al menos una resina polimérica termoplástica libre de caucho obtenida mediante polimerización por radicales de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida, con el uso de un reactor amasador, caracterizado por que

a) los componentes de caucho de injerto A) y B) se produjeron en reacciones de polimerización separadas,

b) la porción en % peso del caucho procedente del componente de caucho de injerto A) de la cantidad total de caucho en la masa de moldeo es al menos un 5 % en peso menor que la porción de caucho en % en peso, que procede del componente de caucho de injerto B) (en cada caso con respecto a 100 partes en peso caucho de injerto) y

c) el diámetro de partícula medio d_{50} de la totalidad de todas las partículas de caucho contenidas en la masa de moldeo presenta un valor de ≤ 300 nm, determinándose los diámetros de partícula medios d_{50} mediante medición de ultracentrífuga.

Otro objeto de la presente invención son masas de moldeo termoplásticas del tipo ABS que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Productos de este tipo son adecuados en particular para una modificación de la resistencia al impacto eficaz de sistemas de resina termoplástica. Sistemas de resina termoplástica adecuados son por ejemplo aquellos que contienen homopolímeros de vinilo tales como por ejemplo poli(metacrilato de metilo) o poli(cloruro de vinilo) así como en particular aquellos que contienen polímeros de vinilo, que se diferencian de las resinas de polímero termoplástico libres de caucho C) únicamente por el peso molecular y/o la composición química (por ejemplo copolímeros de estireno/acrilonitrilo con peso molecular distinto de C) y/o contenido en acrilonitrilo que difiere de C))

así como aquellos que contienen un policarbonato aromático, poliestercarbonato, poliéster o poliamida.

Otro objeto de la invención son por lo tanto masas de moldeo que contienen al menos un material de moldeo del tipo ABS que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención así como además al menos un componente de polímero adicional seleccionado de policarbonato aromático, poliestercarbonato aromático, poliéster o poliamida.

En general las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener los cauchos de injerto A) y B) y la resina polimérica termoplástica libre de caucho C) en cualquier porcentaje de cantidad, siempre que se mantengan los parámetros indicados anteriormente.

Habitualmente, los cauchos de injerto A) y B) están contenidos en el intervalo de 5 a 95 partes en peso, preferentemente de 20 a 75 partes en peso y de manera especialmente preferente de 25 a 70 partes en peso y la resina polimérica termoplástica libre de caucho C) en el intervalo de 95 a 5 partes en peso, preferentemente de 80 a 25 partes en peso y de manera especialmente preferente de 75 a 30 partes en peso.

Como cauchos se utilizan habitualmente polímeros con una temperatura de transición vítrea ≤ 0 °C.

Ejemplos de polímeros de este tipo son polímeros de butadieno tales como por ejemplo polibutadieno o copolímeros de butadieno con hasta el 50 % en peso (con respecto a la cantidad de monómero total utilizada para la producción de polímero de butadieno) de uno o varios monómeros copolimerizables con butadieno (por ejemplo isopreno, estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos, acrilatos de alquilo C₁-C₈, metacrilatos de alquilo C₁-C₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno), polímeros de acrilatos de alquilo C₁-C₈ o metacrilatos de alquilo C₁-C₈ tales como por ejemplo poli(acrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), polidimetilsiloxano.

Cauchos preferidos son polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno con hasta el 20 % en peso de estireno incorporado y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con hasta el 15 % en peso de acrilonitrilo incorporado.

La producción de los cauchos que van a utilizarse de acuerdo con la invención tiene lugar habitualmente mediante polimerización en emulsión. Esta polimerización se conoce y se describe por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart.

Como variante especial puede trabajarse así mismo de acuerdo con la técnica de polimerización por siembra mencionada anteriormente, en la que en primer lugar se produce un polímero de butadieno finamente dividido y entonces se polimerizan adicionalmente monómeros obtenidos mediante reacción adicional con butadieno para dar partículas más grandes.

Es también posible producir de acuerdo con métodos conocidos en primer lugar un polímero de caucho finamente dividido, preferentemente un polímero de butadieno finamente dividido, y aglomerarlo a continuación de manera conocida para el ajuste de los diámetros de partícula necesarios.

Se describen técnicas pertinentes (véanse los documentos EP-PS 0 029 613; EP-PS 0 007 810; DD-PS 144 415 DE-AS 12 33 131; DE-AS 12 58 076; DE-OS 21 01 650; US-PS 1 379 391).

Como emulsionantes pueden usarse en la síntesis de los látex de caucho los emulsionantes aniónicos habituales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como ácidos abiético o de talol alcalinos desproporcionados o hidrogenados, preferentemente se utilizan emulsionantes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C₁₀-C₁₈, ácido abiético desproporcionado, ácido abiético hidrogenado, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-A 3 639 904 y DE-A 3 913 509).

El látex de caucho utilizado para la producción del caucho de injerto A) tiene en la producción de los cauchos de injerto A) y B) en reacciones de polimerización separadas un diámetro de partícula medio $d_{50} < 200$ nm, preferentemente ≤ 190 nm y de manera especialmente preferente ≤ 180 nm.

El látex de caucho utilizado para la producción del caucho de injerto B) tiene en la producción de los cauchos de injerto A) y B) en reacciones de polimerización separadas un diámetro de partícula medio $d_{50} \geq 200$ nm, preferentemente ≥ 210 nm y de manera especialmente preferente ≥ 220 nm.

Los diámetros de partícula medios d_{50} pueden determinarse mediante medición de ultracentrífuga (véase W. Scholtan, H. Lange:Kolloid Z.u.Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)).

La polimerización por injerto en la producción de los cauchos de injerto A) y B) puede llevarse a cabo de modo que la mezcla de monómeros se añada de forma continua al látex de caucho respectivo y se polimerice. A este respecto se mantienen preferentemente relaciones de monómero:caucho especiales y se añaden los monómeros de manera conocida al látex de caucho.

Para generar los componentes de caucho de injerto A) y B) se polimerizan preferentemente de 25 a 70 partes en peso, de manera especialmente preferente de 30 a 60 partes en peso, de una mezcla de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida en presencia de preferentemente 30 a 75 partes en peso, de manera especialmente preferente de 40 a 70 partes en peso (en cada caso con respecto a sólido) del látex de caucho.

Los monómeros utilizados en estas reacciones de polimerización por injerto son preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo en relación en peso de 90:10 a 50:50, de manera especialmente preferente en la relación en peso de 65:35 a 75:25.

Adicionalmente pueden utilizarse en la polimerización por injerto reguladores del peso molecular, preferentemente en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,1 al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad total en la etapa de polimerización por injerto).

Reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo alquilmcaptanos tales como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano; α -metilestireno dimérico; terpinoleno.

Como iniciadores se tienen en cuenta peróxidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo H_2O_2 , peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitlohexilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano, iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo, persales inorgánicas tales como persulfato de amonio, de sodio o de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio así como sistemas redox. Los sistemas redox consisten por regla general en un agente oxidante orgánico y un agente reductor, pudiendo estar presentes en el medio de reacción adicionalmente iones de metales pesados (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen 14/1, pág. 263 a 297).

La temperatura de polimerización es de 25 °C a 160 °C, preferentemente de 40 °C a 90 °C. Emulsionantes adecuados son los emulsionantes aniónicos habituales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como ácidos abiético o de talol alcalinos desproporcionados o hidrogenados. Preferentemente se utilizan emulsionantes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C_{10} - C_{18} , ácido abiético desproporcionado, ácido abiético hidrogenado, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-A 36 39 904 y DE-A 39 13 509).

Como resinas poliméricas termoplásticas libres de caucho C) se utilizan productos obtenidos mediante polimerización por radicales de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida.

Resinas poliméricas preferidas C) son copolímeros de estirenos y de acrilonitrilo en una relación en peso de 90:10 a 50:50, de manera especialmente preferente en una relación en peso de 80:20 a 65:35.

Las resinas poliméricas C) tienen preferentemente pesos moleculares medios \overline{M}_w de 20.000 a 200.000 o viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de 20 a 110 ml/g (medido en dimetilformamida a 25 °C). Tales resinas se conocen y pueden producirse mediante polimerización por radicales por ejemplo en emulsión, suspensión, disolución o masa. Detalles para la producción de estas resinas se describen por ejemplo en el documento DE-AS 2 420 358 y el documento DE-AS 2 724 360. Las resinas producidas mediante polimerización en masa o en disolución han dado un resultado especialmente bueno.

El mezclado de los componentes A), B) y C) tiene lugar en un reactor amasador tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 867 463. Para ello se deshidratan los cauchos de injerto A) y B) precipitados en la forma de látex hasta el 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 40 % en peso de humedad residual y se incorporan en forma de polvos humidificados con agua en un reactor amasador de gran volumen en la masa fundida de la resina de polímero termoplástico libre de caucho C).

En este sentido tiene lugar la evaporación del agua de proceso adherida a los polímeros de injerto, la fusión de los polímeros de injerto, la aleación de los polímeros de injerto con la masa fundida de la resina de polímero termoplástico libre de caucho, así como la eliminación de componentes orgánicos volátiles simultáneamente en una cámara de proceso.

La deshidratación de los cauchos de injerto precipitados tiene lugar preferentemente de manera mecánica, por ejemplo mediante prensado o centrifugación.

La energía necesaria para la fusión, el calentamiento y la evaporación de la mezcla de polímeros se introduce de manera mecánica a través de la acción de amasado de los rotores y de manera térmica a través de las superficies de carcasa del reactor amasador, ascendiendo la relación entre la energía mecánica y térmica que va a introducirse en la mezcla preferentemente de 4 : 1 a 1 : 6, en particular preferentemente de 2,5 : 1 a 1 : 4.

El proceso se lleva a cabo preferentemente en un reactor amasador parcialmente cargado de gran volumen con piezas añadidas de rotación, en el que por litro de cámara de proceso no se añaden más de 5 kg/h de polímero. El tiempo de permanencia en la cámara de proceso asciende normalmente a de 2 a 20 minutos.

5 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados reactores amasadores, que dominan la mezcla de fases viscoplásticas, por ejemplo aquellos que se conocen por los documentos EP 0 517 068 A1, EP 460 466 B1, EP 0 528 210 A1 o JP-A-63-232828. Preferentemente se utilizan reactores de dos árboles de acuerdo con el documento EP 0 517 068 A1. Dado que la sollicitación mecánica de los rotores y la potencia propulsora necesaria, en determinadas circunstancias, es considerablemente mayor que en el caso de aplicaciones convencionales de esta clase de aparatos, puede ser necesario efectuar, en el caso de aparatos habituales en el mercado, un refuerzo de los rotores y seleccionar un accionamiento de considerablemente mayor potencia en comparación con el equipamiento habitual.

15 Los polímeros de injerto humidificados con agua se alimentan en una forma de realización preferida por medio de un tornillo de compactación o una esclusa de pistón. Además, los polímeros de injerto pueden alimentarse a través de un tornillo de colador o de prensado con eliminación mecánica parcial de la humedad del agua. Además se alimenta la masa fundida de la resina de polímero termoplástico libre de caucho en la forma de realización preferida a través de la placa frontal del lado de entrada del reactor amasador.

20 Con ello se impide que los polímeros de injertos por norma general sensibles a la temperatura entren en contacto con las superficies de carcasa caliente. Los polímeros de injerto se intercalan más bien inmediatamente a la entrada en el reactor amasador de gran volumen en la masa fundida de la resina de polímero termoplástico libre de caucho. Además se evita el menoscabo del producto de mezcla por posibles productos secundarios debido a un mayor tiempo de permanencia de eductos en principio del reactor amasador.

25 La salida de la composición de ABS deshidratada, desgasificada y combinada del reactor amasador tiene lugar preferentemente a través de un tornillo de descarga o una bomba de rueda dentada o cerca de la placa frontal opuesta a la entrada. Mediante esta disposición se aprovecha de forma óptima el volumen de reactor. En la unidad de salida puede acoplarse un tamizado de masa fundida y granulación de acuerdo con métodos conocidos por el experto.

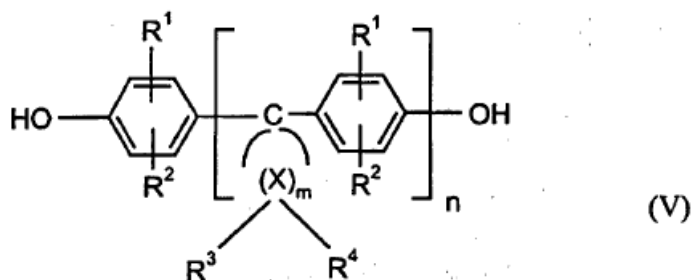
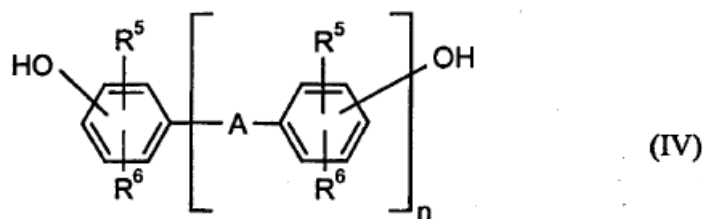
35 Los vapores se extraen a través de una abertura de desgasificación, que preferentemente está dispuesta cerca de la salida de producto, y entonces se condensa de manera fundamentalmente conocida. En el caso de una disposición de la abertura de desgasificación más cercana al punto de alimentación crece el riesgo de que se reduzca el rendimiento por vuelo de polvo. Además en la forma de realización preferida la abertura de desgasificación se limpia por un tornillo sin fin. Con ello se impide que la masa fundida llegue al canal de vapor y lleve a obstrucciones.

40 En la forma de realización preferida se calientan además todas las superficies en contacto con el producto del reactor amasador. De esta manera se maximiza el aporte de energía en la cámara de proceso, de modo que el proceso puede hacerse funcionar de manera económicamente óptima.

45 El procedimiento se lleva a cabo habitualmente a una presión interna de 1 hPa a 5.000 hPa, en particular de 10 a 2.000 hPa, preferentemente sin embargo a presión normal, opcionalmente también con la adición de gases inertes. La temperatura del calentamiento de pared de aparato asciende a de 150 a 350 °C, preferentemente de 180 a 300 °C, de manera especialmente preferente de 200 a 270 °C. La potencia propulsora específica para un reactor con piezas insertadas de rotación asciende a de 0,01 a 1 kWh por kg de masa fundida de polímero seca, preferentemente de 0,05 a 0,5 kWh/kg y de manera especialmente preferente de 0,05 a 0,25 kWh/kg.

50 Los masas de moldeo del tipo ABS producidas de acuerdo con la invención pueden mezclarse con componentes de polímero adicionales, preferentemente seleccionados de policarbonato aromático, poliéstercarbonato aromático, poliéster o poliamida.

55 Se conocen policarbonatos y poliéstercarbonatos termoplásticos adecuados (véanse por ejemplo los documentos DE-A 14 95 626, DE-A 22 32 877, DE-A 27 03 376, DE-A 27 14 544, DE-A 30 00 610, DE-A 38 32 396, DE-A 30 77 934) y pueden producirse por ejemplo mediante reacción de difenoles de fórmulas (IV) y (V)



en las que

- 5 A es un enlace sencillo, alquileno C₁-C₅, alquilideno C₂-C₅, cicloalquilideno C₅-C₆, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- o -CO-,
- 10 R⁵ y R⁶ representan independientemente entre sí hidrógeno, metilo o halógeno, en particular representan hidrógeno, metilo, cloro o bromo,
- 15 R¹ y R² significan independientemente entre sí hidrógeno, halógeno preferentemente cloro o bromo, alquilo C₁-C₈, preferentemente metilo, etilo, cicloalquilo C₅-C₆, preferentemente ciclohexilo, arilo C₆-C₁₀, preferentemente fenilo, o aralquilo C₇-C₁₂, preferentemente fenil-alquilo C₁-C₄, en particular bencilo,
- 20 m es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5,
- n es 0 o 1,
- 25 R₃ y R₄ pueden seleccionarse individualmente para cada X y significan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₆ y
- X significa carbono,

25 con halogenuros de ácido carboxílico, preferentemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, mediante policondensación de interfase o con fosgeno mediante policondensación en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), pudiendo ajustarse el peso molecular de manera conocida mediante la cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos.

30 Difenoles adecuados de fórmulas (IV) y (V) son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexano o 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,4,4,-trimetilclopentano.

35 Difenoles preferidos de fórmula (IV) son 2,2-Bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-Bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, fenol preferido de fórmula (V) es 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

40 Pueden utilizarse también mezclas de difenoles.

45 Interruptores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, p-terc-butilfenol, alquilfenoles de cadena larga tales como 4-(1,3-tetrametil-butil)fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005, monoalquilfenoles, dialquilfenoles con en total de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo de acuerdo con el documento DE-A 3 506 472, tales como p-nonilfenol, 2,5-di-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad necesaria de interruptores de cadena es en general del 0,5 al 10 % en moles con respecto a la suma de los difenoles (IV) y (V).

Los policarbonatos o poliéstercarbonatos adecuados pueden ser lineales o ramificados; los productos ramificados se obtienen preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles utilizados, en compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

5 Los policarbonatos o poliéstercarbonatos adecuados pueden contener halógeno unido de manera aromática, preferentemente bromo y/o cloro, preferentemente están libres de halógeno.

10 Tienen pesos moleculares medios (\overline{M}_w , media de peso) determinados por ejemplo mediante ultracentrifugación o medición de la luz dispersada de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000.

15 Poliésteres termoplásticos adecuados son preferentemente poli(tereftalatos de alquileno), es decir, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos y mezclas de tales productos de reacción.

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden producirse a partir de ácidos tereftálicos (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con de 2 a 10 átomos de C de acuerdo con métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl Hanser Verlag, Múnich 1973).

20 En poli(tereftalatos de alquileno) preferidos del 80 al 100, preferentemente del 90 al 100 % en moles de los restos ácido dicarboxílico, son restos ácido tereftálico y del 80 al 100, preferentemente del 90 al 100 % en moles de los restos diol, son restos etilenglicol y/o butano-1,4-diol.

25 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos etilenglicol o butano-1,4-diol del 0 al 20 % en moles de restos de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 12 átomos de C, por ejemplo restos de propano-1,3-diol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, ciclohexanodi-1,4-metanol, 3-metilpentano-1,3 y -1,6-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-2,5-diol, 1,4-di(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2,-bis-4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes trihidroxilados o tetrahidroxilados o ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos, tal como se describe en el documento DE-A 1 900 270 y el documento US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritritol. Es aconsejable no usar más del 1 % en moles del agente de ramificación, con respecto al componente ácido.

35 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno), que se han producido sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o butano-1,4-diol y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

40 Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos son también copoliésteres que se producen a partir de al menos dos de los componentes de alcohol mencionados anteriormente: copoliésteres especialmente preferidos son poli(etilenglicolbutanodiol-1,4)-tereftalatos.

45 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferentemente adecuados tienen en general una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,3 dl/g, en particular de 0,6 a 1,2 dl/g, en cada caso medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

50 Poliamidas adecuadas son homopoliamidas conocidas, copoliamidas y mezclas de estas poliamidas. Pueden ser poliamidas parcialmente cristalinas y/o amorfas.

55 Como poliamidas parcialmente cristalinas son adecuadas poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de estos componentes. Además se tienen en cuenta poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido se compone completa o parcialmente de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, su componente de diamina se compone parcial o completamente de m- y/o p-xililen-diamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforondiamina y su composición se conoce en principio.

60 Pueden mencionarse además poliamidas que se producen completa o parcialmente a partir de lactamas con 7-12 átomos de C en el anillo, opcionalmente con el uso conjunto de uno o varios de los componentes de partida mencionados anteriormente.

65

5 Poliamidas parcialmente cristalinas especialmente preferidas son poliamida-6 y poliamida-6,6 y mezclas de las mismas. Como poliamidas amorfas pueden utilizarse productos conocidos. Se obtienen mediante policondensación de diaminas tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xilileno-diamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbomano y/o 1,4-diaminometilciclohexano con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

10 También son adecuados copolímeros, que se obtienen mediante policondensación de varios monómeros, así mismo copolímeros, que se producen con la adición de ácidos aminocarboxílicos tales como ácido ϵ -aminocaproico, ω -aminoundecanoico o ácido ω -aminoláurico o sus lactamas.

15 Poliamidas amorfas especialmente adecuadas son las poliamidas producidas a partir de ácido isoftálico, hexametildiamina y 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)-norbomano; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y ϵ -caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y laurilactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla de isómeros de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

20 En lugar del 4,4'-diaminodiciclohexilmetano puro pueden utilizarse también mezclas de los diaminodiciclohexilmetanos isómeros de posición, que se componen del 70 al 99 % en moles del isómero 4,4'-diamino, del 1 al 30 % en moles del isómero 2,4'-diamino y del 0 al 2 % en moles del isómero 2,2'-diamino así como opcionalmente de manera correspondiente diaminas condensadas superiores, que se obtienen mediante hidrogenación de diaminodifenilmetano de calidad técnica. El ácido isoftálico puede sustituirse hasta el 30 % en peso por ácido tereftálico.

Las poliamidas presentan preferentemente una viscosidad relativa (medida en una disolución al 1 % en peso en m-cresol a 25 °C) de 2,0 a 5,0, de manera especialmente preferente de 2,5 a 4,0.

30 Un mezclado de las masas de moldeo del tipo ABS de acuerdo con la invención con otros polímeros y opcionalmente aditivos habituales tiene lugar en unidades de mezclado habituales, preferentemente en molinos de varios cilindros, extrusoras de mezclado o amasadoras internas.

35 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de piezas moldeadas de todo tipo, así por ejemplo de piezas de carcasa, cubiertas, placas, etc.

Es además objeto de la invención el uso de las masas de moldeo de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas moldeadas así como las propias piezas moldeadas.

40 Ejemplos

En los siguientes ejemplos se explica en detalle la invención. Las partes indicadas son partes en peso y se refieren siempre a los constituyentes sólidos o constituyentes polimerizables.

45 Componentes utilizados:

Caucho de injerto A1:

50 Látex de caucho de injerto obtenido mediante polimerización por radicales de 50 partes en peso de una mezcla de estireno/acrilonitrilo = 73:27 en presencia de 50 partes en peso (sólido) de un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 128 nm con el uso de 0,5 partes en peso de $K_2S_2O_8$ como iniciador.

Caucho de injerto B1:

55 Látex de caucho de injerto obtenido mediante polimerización por radicales de 42 partes en peso de una mezcla de estireno/acrilonitrilo = 73:27 en presencia de 58 partes en peso (sólido) de un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 352 nm con el uso de 0,5 partes en peso de $K_2S_2O_8$ como iniciador.

Mezcla de cauchos de injerto A2/B2-1

60 Látex de caucho de injerto obtenido mediante polimerización por radicales de 40 partes en peso de una mezcla de estireno/acrilonitrilo = 73:27 en presencia de 60 partes en peso (sólido) de una mezcla de un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 274 nm (45 %) y un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 408 nm (55 %), usándose como iniciador un sistema redox de ascorbato de sodio y hidroperóxido de terc-butilo.

65

Mezcla de caucho de injerto A2/B2-2

5 Látex de caucho de injerto obtenido de manera análoga a la mezcla de caucho de injerto A2/B2-1, sin embargo con el uso de una mezcla del 55 % de un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 274 nm y el 45 % de un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula medio d_{50} de 408 nm.

Resina polimérica C

10 Copolímero estadístico de estireno/acrilonitrilo (relación en peso de estireno:acrilonitrilo 72:28) con un \overline{M}_w de aproximadamente 85.000 y $\overline{M}_w/\overline{M}_n-1 \leq 2$ obtenido mediante polimerización en disolución por radicales.

Resina de policarbonato como componente de resina polimérica

15 Policarbonato aromático lineal a partir de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) con una viscosidad relativa de 1,26 (medido en CH_2Cl_2 a 25 °C en forma de una disolución al 0,5 % en peso), correspondiente a un \overline{M}_w de aproximadamente 25.000.

20 Los látex de caucho de injerto A1 y B1 se mezclaron en la relación indicada en la tabla 1 (con respecto a sólido) o se utilizaron los látex de caucho de injerto A2/B2-1 y A2/B2-2 sin mezclado previo y después se coagularon con el uso de una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético = 1:1, se lavó con agua y se mezcló el polvo húmedo después de centrifugación de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP-A 867 463 en un reactor amasador con la masa fundida de la resina polimérica C.

25 En paralelo a esto se secaron los polvos húmedos de los látex de caucho de injerto mezclados coagulados A1 y B1 así como del látex de caucho de injerto coagulado A2/B2-1 y del látex de caucho de injerto coagulado A2/B2-1 y del látex de caucho de injerto coagulado A2/B2-1 en una estufa de secado de circulación a 70 °C.

30 Tanto los productos resultantes después de mezclar en el reactor amasador de A1, B1 y C como los polvos A1 y B1 secados en la estufa de secado de circulación se combinaron con copolímero de estireno/acrilonitrilo adicional (resina polimérica C) en una amasadora interna para dar productos con un contenido en caucho de en cada caso el 16 % en peso, añadiéndose 2 partes en peso de etilendiaminbis-estearilamida y 0,1 partes en peso de un aceite de silicona como aditivos (con respecto a, en cada caso, 100 partes en peso de polímero).

35 A partir de los compuestos resultantes se inyectaron probetas a 240 °C, en las que se determinó la resistencia al choque con probeta entallada a temperatura ambiente ($a_k^{T^A}$) y a -40 °C ($a_k^{-40^\circ\text{C}}$) de acuerdo con la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m^2).

40 Además se combinaron tanto los productos resultantes después del mezclado en el reactor amasador de A2/B2-1 y C o de A2/B2-2 y C como los polvos secados en estufa de secado de circulación A2/B2-1 y A2/B2-2 con copolímero de estireno/acrilonitrilo adicional (resina polimérica C) y la resina de policarbonato descrita anteriormente en una amasadora interna en cada caso para dar productos con un contenido en caucho de injerto del 24 % en peso, un contenido en copolímero de estireno/acrilonitrilo C del 33 % en peso y un contenido en resina de policarbonato del 43 % en peso, añadiéndose en cada caso 0,75 partes en peso de tetraestearato de pentaeritritol como aditivo (con respecto a 100 partes en peso de polímero).

45 A partir de los compuestos resultantes se inyectaron probetas a 260 °C, en las que se determinó la resistencia al choque con probeta entallada a -20 °C ($a_k^{-20^\circ\text{C}}$) de acuerdo con la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m^2).

50 A partir de los valores de tenacidad indicados así mismo en la tabla 1 puede verse que los productos producidos en el reactor amasador presentan propiedades de tenacidad comparables con los productos producidos con el uso de polvo de caucho de injerto sólo manteniendo los parámetros de acuerdo con la invención.

55 En caso de no mantenerse los parámetros de acuerdo con la invención se observa sin embargo una clara caída de la resistencia al choque con probeta entallada de los productos producidos en el reactor amasador.

Tabla 1: Cauchos de injerto utilizados y propiedades de las masas de moldeo sometidas a ensayo

Ejemplo	B1		ΔCaucho B/A [%]		Tratamiento a través de reactor amasador (Masa fundida)		Tratamiento a través de polvo de caucho de injerto	
	A1 (partes en peso)	(partes en peso)	(con respecto a 100 partes en peso de caucho de injerto)	ΔCaucho B/A [%]	a_k ^{1A} (kJ/m ²)	a_k ^{-40 °C} (kJ/m ²)	a_k ^{1A} (kJ/m ²)	a_k ^{-40 °C} (kJ/m ²)
1	40	60	14,8		17,5	9,6	17,6	9,5
2	45	55	9,4		16,8	9,1	17,0	9,2
3 (comparativo)	50	50	4,0		14,2	7,4	16,5	8,7
4 (comparativo)	55	45	-1,4		13,0	6,9	15,6	8,2
5 (comparativo)	60	40	-6,8		11,6	6,5	15,1	8,1
	A2/B2-1		A2/B2-2		Tratamiento a través de reactor amasador (Masa fundida)		Tratamiento a través de polvo de caucho de injerto	
Ejemplo	(partes en peso)	(partes en peso)	(con respecto a 100 partes en peso caucho de injerto)	ΔCaucho B/A [%]	a_k ^{-20 °C} (kJ/m ²)	a_k ^{-20 °C} (kJ/m ²)	a_k ^{-20 °C} (kJ/m ²)	a_k ^{-20 °C} (kJ/m ²)
6 *	100	-	10		83		86	
7 (comparativo)	-	100	-10		44		78	

* = forma de realización no de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas del tipo ABS que contienen

5 A) al menos un caucho de injerto obtenido mediante polimerización en emulsión de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida en presencia de uno o varios látex de caucho, ascendiendo el diámetro de partícula medio d_{50} del látex de caucho o de los látex de caucho a ≤ 180 nm,

10 B) al menos un caucho de injerto obtenido mediante polimerización en emulsión de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida en presencia de uno o varios látex de caucho, ascendiendo el diámetro de partícula medio d_{50} del látex de caucho o de los látex de caucho a ≥ 220 nm,

15 seleccionándose los látex de caucho de polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno con hasta el 20 % en peso de estireno incorporado y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con hasta el 15 % en peso de acrilonitrilo incorporado y

20 C) al menos una resina polimérica termoplástica libre de caucho obtenida mediante polimerización por radicales de al menos dos monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida, con el uso de un reactor amasador, **caracterizado por que**

25 a) los componentes de caucho de injerto A) y B) se produjeron en reacciones de polimerización separadas,

30 b) la porción en % en peso del caucho procedente del componente de caucho de injerto A) en la cantidad total de caucho en la masa de moldeo es al menos un 5 % en peso menor que la porción de caucho en % en peso, que procede del componente de caucho de injerto B) (en cada caso con respecto a 100 partes en peso de caucho de injerto) y

35 c) el diámetro de partícula medio d_{50} de la totalidad de todas las partículas de caucho contenidas en la masa de moldeo presenta un valor de ≤ 300 nm, determinándose los diámetros de partícula medios d_{50} mediante medición de ultracentrífuga.

40 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la porción en % en peso del caucho procedente del componente de caucho de injerto A) en la cantidad total de caucho en la masa de moldeo es al menos un 7,5 % en peso menor que la porción de caucho en % en peso, que procede del componente de caucho de injerto B) (en cada caso con respecto a 100 partes en peso de caucho de injerto).

35 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro de partícula medio d_{50} de la totalidad de todas las partículas de caucho contenidas en la masa de moldeo presenta un valor de ≤ 280 nm.

40 4. Masas de moldeo que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

45 5. Masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 4, que contienen además al menos un componente de polímero adicional seleccionado de policarbonato aromático, poliestercarbonato aromático, poliéster, poliamida u homo- o copolímero de vinilo.

6. Uso de masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5 para la fabricación de piezas moldeadas.

7. Piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5.