

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 888**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/00** (2006.01)

**C08L 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2010 E 10768248 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2493939**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copolímeros de compuesto aromático de vinilo-cianuro de vinilo que contienen anhídrido con contenido en partículas de suciedad reducido**

30 Prioridad:

**29.10.2009 EP 09174501**

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

**14.07.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;  
ITTEMANN, PETER;  
GOTTSCHALK, AXEL;  
NIEDERMAIER, BERND;  
REINHARD, BIRGIT y  
MECKELNBURG, DIRK**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 540 888 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 preparación de copolímeros de compuesto aromático de vinilo-cianuro de vinilo que contienen anhídrido con contenido en partículas de suciedad reducido

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros A) con contenido en partículas de suciedad reducido, que contienen

del 49,2 % al 93,2 % en peso	de unidades estructurales que se derivan de uno o varios monómeros aromáticos de vinilo (componente A1)),
del 6 % al 50 % en peso	de unidades estructurales que se derivan de uno o varios cianuros de vinilo (componente A2)),
del 0,8 % al 7 % en peso	de unidades estructurales que se derivan de uno o varios anhídridos de ácidos dicarboxílicos (componente A3)) y
del 0 % al 25 % en peso	de unidades estructurales que se derivan de otros monómeros que pueden copolimerizarse y distintos de A1), A2) y A3) (componente A4)),

10 donde los % en peso se refieren respectivamente al peso total de las unidades estructurales que se derivan de los componentes A1), A2), A3) y A4) y juntos dan como resultado el 100 % en peso, mediante polimerización en masa o en disolución.

15 Además, la presente invención se refiere a los copolímeros A), a masas moldeables termoplásticas que contienen los copolímeros A), al uso de los copolímeros A) y de las masas moldeables termoplásticas así como a los cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas que pueden obtenerse a partir de los copolímeros A) y las masas moldeables termoplásticas.

20 Se conocen copolímeros de compuesto aromático de vinilo-cianuro de vinilo que contienen anhídrido como tales, por ejemplo copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, así como procedimientos para su preparación.

25 Así se divulgan por ejemplo en el documento DE 25 40 517 A1, entre otros, polímeros a base de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico, que se preparan mediante una polimerización en masa continua especial en varias etapas de procedimiento en presencia de iniciadores de polimerización. Los polímeros de este tipo divulgados de manera concreta presentan proporciones comparativamente altas de unidades estructurales que se derivan de anhídrido maleico; el producto matemático del % en peso de las unidades estructurales que se derivan de acrilonitrilo y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan de anhídrido maleico en los polímeros de este tipo divulgados de manera concreta es siempre o bien inferior al 20 %<sup>2</sup> en peso o superior al 130 %<sup>2</sup> en peso.

30 El objeto del documento EP 0 001 625 A1 son, entre otros, terpolímeros especiales de estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico. El contenido en anhídrido maleico en estos terpolímeros se encuentra entre el 7,5 % y el 15 % en peso. Su preparación se realiza mediante polimerización en masa continua en presencia de un iniciador que se disgrega en radicales.

35 El documento US 2.439.227 divulga terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico que presentan resistencia mecánica y estabilidad térmica mejorada. Se preparan estos terpolímeros a partir de mezclas de monómeros que contienen respectivamente del 7,5 % al 27,5 % en peso de acrilonitrilo y anhídrido maleico.

40 El documento DE 10 2005 055 080 A1 divulga procedimientos para la preparación de copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo y anhídridos de ácidos dicarboxílicos, en los que mediante la presencia de una determinada cantidad de agua puede obtenerse durante la polimerización entre otras cosas un color propio mejorado de los copolímeros. Los productos matemáticos divulgados de manera concreta en los ejemplos de este documento del % en peso de las unidades estructurales que se derivan de acrilonitrilo y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan de anhídrido maleico son siempre o bien inferiores al 40 %<sup>2</sup> en peso o superiores al 65 %<sup>2</sup> en peso.

50 En los copolímeros de monómeros aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo y anhídridos de ácido dicarboxílicos, que pueden prepararse según estos procedimientos conocidos, se produce sin embargo con tiempo de funcionamiento creciente de la polimerización además de un posible empeoramiento del color propio también un aumento del contenido en partículas de suciedad. Debido a ello, por una parte se ve influida negativamente la calidad de los copolímeros, por otra parte son necesarias cada vez con más frecuencia limpiezas de la instalación de polimerización.

55 Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de facilitar copolímeros a base de monómeros aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo y anhídridos de ácidos dicarboxílicos, que presentaran también tras tiempo de funcionamiento más largo de la polimerización, en comparación con los copolímeros de este tipo conocidos, un color propio comparativamente bueno y un contenido en partículas de suciedad reducido. Igualmente debían facilitarse procedimientos de preparación adecuados para tales copolímeros.

De acuerdo con esto se encontraron los procedimientos definidos anteriormente para la preparación de los copolímeros A), siendo esencial de la invención que el producto matemático del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A2) y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A3) del copolímero A) se encuentre en el intervalo del 40 %<sup>2</sup> en peso al 65 %<sup>2</sup> en peso.

Además se encontraron copolímeros A) a base de monómeros aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo y anhídridos de ácidos dicarboxílicos, masas moldeables termoplásticas que contienen este copolímero A), los usos de estos copolímeros A) o de estas masas moldeables termoplásticas, así como cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas que contienen estos copolímeros A) o estas masas moldeables termoplásticas.

Los procedimientos, los copolímeros, las masas moldeables termoplásticas, los usos y los cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas de acuerdo con la invención se describen a continuación.

Para la preparación de los copolímeros con bajo contenido en partículas de suciedad A) que contienen A1) uno o varios monómeros aromáticos de vinilo, A2) uno o varios cianuros de vinilo y A3) uno o varios anhídridos de ácidos dicarboxílicos son adecuados básicamente todos los procedimientos de polimerización en masa o en disolución conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica, por ejemplo en el documento DE 100 58 302 A1 y los documentos allí citados. Es esencial de la invención que los copolímeros A) preparados según estos procedimientos contengan:

del 49,2 % al 93,2 % en peso, preferentemente del 58,5 % al 88,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 66,3 % al 83,3 % en peso, de unidades estructurales que se derivan del componente A1), del 6 % al 50 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 32 % en peso, de unidades estructurales que se derivan del componente A2), del 0,8 % al 7 % en peso, preferentemente del 1,5 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,7 % al 3,6 % en peso, de unidades estructurales que se derivan del componente A3) y del 0 % al 25 % en peso, preferentemente del 0 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 10 % en peso, de unidades estructurales que se derivan del componente A4),

donde los % en peso se refieren respectivamente al peso total de las unidades estructurales que se derivan de los componentes A1), A2), A3) y A4) y dando como resultado juntos el 100 % en peso, y donde el producto matemático del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A2) y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A3) del copolímero A) se encuentra en el intervalo del 40 %<sup>2</sup> en peso al 65 %<sup>2</sup> en peso, preferentemente en el intervalo del 50 %<sup>2</sup> en peso al 60 %<sup>2</sup> en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 54 %<sup>2</sup> en peso al 58 %<sup>2</sup> en peso.

Como componente A1) se tienen en consideración todos los monómeros aromáticos de vinilo conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica, por ejemplo el documento DE 100 58 302 A1; preferentemente se usan estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, vinilnaftaleno o sus mezclas; de manera especialmente preferente se usa estireno.

Como componente A2) se tienen en consideración todos los cianuros de vinilo conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica, por ejemplo el documento DE 25 40 517 A1; preferentemente se usan acrilonitrilo, metacrilonitrilo o sus mezclas; de manera especialmente preferente se usa acrilonitrilo.

Como componente A3) se tienen en consideración todos los anhídridos de ácidos dicarboxílicos conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica; preferentemente se usan anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, anhídrido itacónico o sus mezclas; de manera especialmente preferente se usa anhídrido maleico.

Como componente A4) de los copolímeros A) de acuerdo con la invención pueden usarse otros monómeros que pueden copolimerizarse con los componentes A1), A2) y A3) y distintos de éstos.

De manera especialmente preferente, los copolímeros A) son copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico.

La preparación de los copolímeros A) se realiza mediante polimerización en masa o en disolución, preferentemente sin embargo como polimerización en disolución en presencia de un disolvente orgánico, por ejemplo ciclohexano, etilbenceno, tolueno o dimetilsulfóxido, preferentemente etilbenceno.

Tanto en la polimerización en disolución como también en la polimerización en masa puede realizarse la iniciación de la reacción de polimerización básicamente mediante adición de iniciadores de polimerización químicos, tal como se describen por ejemplo en el documento DE 100 58 302 A1; sin embargo preferentemente se realiza la iniciación de manera puramente térmica, o sea sin adición de un iniciador de polimerización. La preparación puede realizarse en un procedimiento discontinuo o semicontinuo, sin embargo preferentemente se realiza una conducción del procedimiento continua.

En una forma de realización en particular preferente de los procedimientos de acuerdo con la invención, la conducción del procedimiento se realiza de manera continua en condiciones estacionarias; en condiciones estacionarias significa: las concentraciones de todos los participantes de la reacción y la composición de los copolímeros A) formados permanecen prácticamente constantes a lo largo de la duración de la reacción (las indicaciones con respecto a la relación entre la composición monomérica y polimérica así como con respecto a la conducción de la reacción estacionaria pueden deducirse en particular de los documentos EP 0 001 625 A1 y DE 25 40 517 A1).

El experto conoce parámetros de procedimiento adecuados, tales como presión, temperatura, tiempos de permanencia etc., aparatos adecuados para la realización de los procedimientos así como dosificaciones de flujo de cantidad de los monómeros, en caso de que estén presentes de los disolventes, en caso de que estén presentes de los iniciadores y eventualmente de otras adiciones de polimerización y éstos están descritos en el estado de la técnica.

El procesamiento de la mezcla de polimerización y el aislamiento de los copolímeros A) puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica, por ejemplo mediante separación de compuestos de bajo peso molecular por medio de aplicación de vacío o destilación estabilizadora con gas inerte.

Los copolímeros A) preparados según los procedimientos de acuerdo con la invención se diferencian debido a su composición monomérica especial de copolímeros de este tipo conocidos en el sentido de que presentan también tras tiempo de funcionamiento más largo de la polimerización un color propio comparativamente bueno y un contenido en partículas de suciedad reducido.

Los copolímeros A) de acuerdo con la invención pueden procesarse con uno o varios polímeros termoplásticos B) adicionales, por ejemplo copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de alfa-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN), poliamida (PA), poliésteres tales como poli(tereftalato de butilo) (PBT) o poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(met)acrilatos (PMMA) o policarbonatos (PC), con cauchos C), por ejemplo cauchos de polibutadieno o de acrilato, con cargas o sustancias de refuerzo en forma de partículas o en forma de fibras D), en particular fibras de vidrio, y/o con aditivos habituales en plásticos E), por ejemplo estabilizadores térmicos o estabilizadores UV, lubricantes, agentes ignífugos, antiestáticos, colorantes o pigmentos etc., para dar masas moldeables termoplásticas.

Las masas moldeables termoplásticas preferentes contienen

del 1 % al 95 % en peso de copolímeros A),  
 del 5 % al 99 % en peso de uno o varios polímeros termoplásticos B) distintos del componente A),  
 del 0 % al 50 % en peso de uno o varios cauchos C),  
 del 0 % al 70 % en peso de una o varias cargas o sustancias de refuerzo en forma de partículas o en forma de fibras D) y  
 del 0 % al 25 % en peso de uno o varios aditivos habituales en plásticos E),

donde los % en peso se refieren respectivamente al peso total de los componentes A), B), C), D) y E) y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

El experto conoce los componentes B), C), D) y E) como tales así como procedimientos para la preparación de las masas moldeables termoplásticas a partir de los componentes individuales y éstos están descritos en el estado de la técnica.

A partir de los copolímeros A) de acuerdo con la invención y de las masas moldeables termoplásticas que contienen los copolímeros A) pueden prepararse cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas según procedimientos conocidos por el experto y descritos en el estado de la técnica, por ejemplo mediante moldeo por inyección, prensado, calandrado o mediante extrusión.

Los cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas de acuerdo con la invención son adecuados para todos los campos de aplicación conocidos por el experto. En particular son adecuados para su uso como artículos domésticos, componentes electrónicos, componentes médico-técnicos y de automóviles.

Los copolímeros A) de acuerdo con la invención presentan también tras tiempo de funcionamiento más largo de la polimerización en comparación con copolímeros de este tipo conocidos un color propio comparativamente bueno y un contenido en partículas de suciedad reducido.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de ejemplos.

**Ejemplos:**

En los siguientes ejemplos de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos se prepararon respectivamente copolímeros y se determinaron sus propiedades.

5

Sustancias de partida:

Como componente A1-i se usó estireno habitual en el comercio con una pureza > 99,8 % en peso.

10 Como componente A2-i se usó acrilonitrilo habitual en el comercio.

Como componente A3-i se usó anhídrido maleico habitual en el comercio con una pureza > 99,8 % en peso.

15 Como disolvente para la polimerización se usó etilbenceno habitual en el comercio.

Preparación y propiedades de los copolímeros

20 En un recipiente agitador de funcionamiento continuo y que se encuentra en el estado estacionario (recipiente de circulación de 40 l), que se lavó con nitrógeno, se dosificaron respectivamente por unidad de tiempo cantidades de los componentes A1), A2), A3) y del disolvente tales que se obtuvieron copolímeros que contenían las proporciones en peso mencionadas respectivamente en la tabla 1 de unidades estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) (procedimiento de determinación: véase a continuación). La temperatura de la mezcla de polimerización ascendía respectivamente a 145 °C, la iniciación de la polimerización se realizó respectivamente de manera puramente térmica. Calculado a partir del momento de la obtención de un estado estacionario de la polimerización, tras tiempos de funcionamiento mencionados en la tabla 1, se separaron de las mezclas de polimerización extraídas continuamente del recipiente agitador monómeros que no han reaccionado, disolvente y otros compuestos de bajo peso molecular según procedimientos respectivamente idénticos de dos etapas. Los copolímeros así obtenidos se granularon respectivamente, se secaron y se sometieron a estudio con respecto a sus propiedades reproducidas en la tabla 1.

30

Las proporciones en peso de los elementos estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) de los copolímeros así como las propiedades de los copolímeros se determinaron tal como sigue:

35 Proporciones en peso de los elementos estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) de los copolímeros [% en peso]:

40 A partir de los granulados de copolímero preparados tal como se ha descrito se fabricaron mediante prensado de fusión películas de espesor definido. Las proporciones en peso de los elementos estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) se determinaron por medio de espectroscopia IR cuantitativa en estas películas. Los % en peso se refieren respectivamente al peso total de los copolímeros y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

40

Índice de viscosidad VZ [ml/g]:

45 El índice de viscosidad VZ se determinó a 25 °C por medio de una disolución al 0,5 % en peso del respectivo copolímero en dimetilformamida de acuerdo con la norma DIN 53726.

Índice de amarilleo YI [adimensional]:

50 El índice de amarilleo (amarilleo) o *yellowness-index* YI se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1925 en placas moldeadas por inyección (dimensiones: 60 mm x 60 mm x 2 mm; temperatura de la masa durante el moldeo por inyección de 240 °C; temperatura del molde durante el moldeo por inyección de 60 °C).

55 Contenido en partículas de suciedad [mm<sup>2</sup> de partículas de suciedad/m<sup>2</sup>):

En respectivamente 2160 g de granulado se detectaron, por medio de un escáner de sedimentos PS 25C de la empresa OCS, las inclusiones que salen de la matriz de copolímero con respecto a su tamaño y número y se determinó a partir de esto el contenido en partículas de suciedad.

60 Las proporciones en peso de los elementos estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) de los copolímeros, el producto matemático que resulta de esto del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A2) y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A3) así como las propiedades de los copolímeros dependiendo del tiempo de funcionamiento pueden deducirse de la tabla 1.

Tabla 1: Composición, tiempos de funcionamiento de la polimerización y propiedades de los copolímeros

Ejemplo*	1	2	3	V-4	V-5	6	7
Proporciones en peso de los elementos estructurales que se derivan de los componentes A1), A2) y A3) de los copolímeros **							
A1-i [% en peso]	72,5	68,4	68,4	68,0	67,2	81,2	80,4
A2-i [% en peso]	25,8	29,8	29,7	29,8	29,8	15,2	16,0
A3-i [% en peso]	1,7	1,8	1,9	2,2	3,0	3,6	3,6
Producto matemático del % en peso de los componentes A2) y A3) [% <sup>2</sup> en peso] **	43,9	53,6	56,4	65,6	89,4	54,7	57,6
Propiedades							
Índice de viscosidad VZ [ml/g] **	66	67	67	69	67	67	64
índice de amarilleo YI [adimensional] **	9	13	15	16	21	10	8
Contenido en partículas de suciedad [mm <sup>2</sup> de partículas de suciedad/m <sup>2</sup> ] tras tiempo de funcionamiento de 24 h	2	5	5	21	43	4	6
tras tiempo de funcionamiento de 72 h	3	10	11	> 100	> 100	6	9
tras tiempo de funcionamiento de 144 h	5	12	12	> 100	> 100	7	10
tras tiempo de funcionamiento de 288 h	6	14	12	> 100	> 100	9	12
* los ejemplos marcados con "V" son ejemplos comparativos,							
** estos valores son independientes del tiempo de funcionamiento debido a las condiciones estacionarias							

Los ejemplos prueban que los copolímeros A) de acuerdo con la invención presentan también tras tiempo de funcionamiento más largo de la polimerización en comparación con copolímeros de este tipo conocidos un color propio comparativamente bueno y un contenido en partículas de suciedad reducido.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros A) con contenido en partículas de suciedad reducido, que contienen
- 5 del 49,2 % al 93,2 % en peso de unidades estructurales que se derivan de uno o varios monómeros aromáticos de vinilo (componente A1)),  
del 6 % al 50 % en peso de unidades estructurales que se derivan de uno o varios cianuros de vinilo (componente A2)),  
del 0,8 % al 7 % en peso de unidades estructurales que se derivan de uno o varios anhídridos de ácidos dicarboxílicos (componente A3)) y  
del 0 % al 25 % en peso de unidades estructurales que se derivan de otros monómeros que pueden copolimerizarse y distintos de A1), A2) y A3) (componente A4)),
- donde los % en peso se refieren respectivamente al peso total de las unidades estructurales que se derivan de los componentes A1), A2), A3) y A4) y juntos dan como resultado el 100 % en peso, mediante polimerización en masa o en disolución,
- 10 **caracterizado por que** el producto matemático del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A2) y del % en peso de las unidades estructurales que se derivan del componente A3) del copolímero A) se encuentra en el intervalo del 40 %<sup>2</sup> en peso al 65 %<sup>2</sup> en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la polimerización se inicia térmicamente y sin adición de un iniciador de polimerización.
- 15
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la polimerización se realiza como polimerización en disolución en presencia de un disolvente orgánico.
- 20
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el componente A1) es estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno, vinilnaftaleno o una mezcla de dos o más de estos monómeros, el componente A2) es acrilonitrilo, metacrilonitrilo o una mezcla de estos monómeros y el componente A3) es anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, anhídrido itacónico o una mezcla de dos o más de estos monómeros.
- 25
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el copolímero A) es un copolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico.
6. Copolímeros A) con contenido en partículas de suciedad reducido, que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30
7. Masas moldeables termoplásticas que contienen
- del 1 % al 95 % en peso de copolímero A) de acuerdo con la reivindicación 6,  
del 5 % al 99 % en peso de uno o varios polímeros termoplásticos B) distintos del componente A),  
35 del 0 % al 50 % en peso de uno o varios cauchos C),  
del 0 % al 70 % en peso de una o varias cargas o sustancias de refuerzo en forma de partículas o en forma de fibras D) y  
del 0 % al 25 % en peso de uno o varios aditivos habituales en plásticos E),
- 40 donde los % en peso se refieren respectivamente al peso total de los componentes A), B), C), D) y E) y juntos dan como resultado el 100 % en peso.
8. Uso de los copolímeros A) de acuerdo con la reivindicación 6 o de las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 7 para la preparación de cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas.
- 45
9. Cuerpos moldeados, láminas, fibras y espumas que pueden obtenerse a partir de los copolímeros A) de acuerdo con la reivindicación 6 o las masas termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 7.