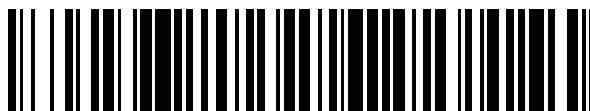


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 265**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

C08F 279/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078494**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14814885 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3083824**

54 Título: **Masas moldeables que se basan en copolímeros de compuesto aromático de vinilo para la impresión 3D**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13198147

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

17.01.2018

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstraße 50
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;
EISENTRÄGER, FRANK;
BAUMANN, STÉPHANIE;
RADOVANOVIC, ITANA;
SCHMIDT, HANS-WERNER;
MEINERS, JOSEF y
WIEBERGER, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 650 265 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 moldeables que se basan en copolímeros de compuesto aromático de vinilo para la impresión 3D.

- 5 La invención se refiere a masas moldeables que se basan en copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo con proporción de tenacidad/viscosidad mejorada y a su uso para la impresión 3D.

10 El uso de termoplásticos amorfos para la impresión 3D, en particular de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), se conoce. Así se describe en el documento EP-A 1015215 un procedimiento para la fabricación de un objeto tridimensional de forma predeterminada a partir de un material que puede solidificarse térmicamente. Para la impresión 3D se fluidifica en primer lugar el material y se extruye, con movimiento se aplican varias capas del material sobre un soporte y entonces se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación del material. Como material que puede solidificarse térmicamente se usan termoplásticos amorfos, en particular acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

15 El documento EP-A 1087862 describe un sistema de prototipado rápido para la fabricación de un objeto tridimensional mediante extrusión y aplicación de material de modelado y de soporte termoplástico que puede solidificarse en varias capas. El material termoplástico se alimenta a través de una bobina. Como material que puede modelarse adecuado se menciona ABS. Como material de soporte quebradizo, que se separa tras la fabricación del modelo 3D, se usa una mezcla de ABS y un copolímero de poliestireno como material de relleno con una proporción de hasta el 80 %.

25 El documento EP-A 1497093 describe un procedimiento para la fabricación de un prototipo de una pieza de inyección de plástico a partir de un material termoplástico, que se inyecta de manera fluidificada en un molde hasta que se rellena su cavidad y tras el curado forma el prototipo. El prototipo se fabrica a este respecto por medio de "modelado por deposición fundida, *Fused Deposition Modeling*", un procedimiento de impresión 3D especial. El material termoplástico se selecciona de: ABS, policarbonato, poliestireno, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, PPS, PPE, PEEK, PEAK y mezclas de los mismos, prefiriéndose ABS. Para evitar fenómenos de contracción se usan preferentemente termoplásticos amorfos.

30 El documento US 2008/0071030 describe un material termoplástico, que se usa para la fabricación de modelos tridimensionales mediante deposición de múltiples capas.

35 El material termoplástico contiene un polímero base, seleccionado del grupo que está constituido por:

40 polietersulfonas, polieterimidadas, polifenilsulfonas, polifenilenos, policarbonatos, polisulfonas, poliestirenos, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, nailon, polieteretercetonas y ABS, y del 0,5 % al 10 % en peso de agente de desmoldeo de silicona. Preferentemente se usa como polímero base polietersulfona y mezclas de ésta con poliestireno (del 3 % al 8 % en peso). Para evitar la contracción se usan preferentemente polímeros amorfos y eventualmente materiales de relleno habituales.

45 En el documento US 2009/0295032 se proponen materiales de ABS modificados para la impresión 3D. Los materiales de ABS se modifican mediante monómeros, oligómeros o polímeros adicionales, en particular acrilatos. A modo de ejemplo se mencionan combinaciones de ABS/poli(estireno-acrilonitrilo) modificadas con MMA, en particular CYCOLAC ABS MG 94. Las proporciones de los componentes y la viscosidad de las combinaciones no se indican.

50 Los materiales mencionados anteriormente son sin embargo con frecuencia demasiado quebradizos para la impresión 3D y requieren mejoras en relación a la tenacidad así como su olor. Además, en el caso de los materiales del estado de la técnica con frecuencia también la viscosidad es demasiado alta en las condiciones del índice de flujo de fusión con bajas velocidades de cizallamiento e igualmente requiere mejoras.

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar materiales termoplásticos de bajo olor, mejorados para la impresión 3-D con relación de tenacidad/viscosidad optimizada. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar masas moldeables para la impresión 3D, que permitan la impresión 3D según el procedimiento de modelado por deposición fundida con una alta velocidad de extrusión. Otro objetivo de la invención es la facilitación de masas moldeables, que sean adecuadas para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D. Además es otro objetivo de la invención proporcionar masas moldeables que presenten una alta calidad de impresión en su uso en la impresión 3D según el procedimiento de modelado por deposición fundida. El objetivo se solucionó mediante masas moldeables tal como se describen a continuación y su uso para la impresión 3D.

60 Un objeto de la invención es una masa moldeable termoplástica para la impresión 3D, que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

65 a: del 30 % al 95 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio Mw de 150.000 a 360.000

g/mol, seleccionado de:

5 copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por:
 copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-
 anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo,
 copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida,
 copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-
 metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo,

10 b: del 5 % al 70 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques b, con

b1: del 20-90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituido por:

15 b11: del 70 % al 100 % en peso al menos de un dieno conjugado y/o al menos de un acrilato;
 b12: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro comonomero seleccionado de: estireno, α -metilestireno,
 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);
 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores, que, en el caso
 de que el componente b11 sea acrilato, deben estar contenidos en cantidades de al menos el 0,1 % en
 20 peso,

b2: del 10 % al 80 % en peso de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

25 b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85
 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso al menos de un
 monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno;
 b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5
 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo
 y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo,
 30 b23) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente
 preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado
 seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

35 donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso,
 caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades
 de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad
 volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6
 ml/10 min.

40 La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b11, b12 y eventualmente b13, así como la
 suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b21, b22 y eventualmente b23 resulta siempre
 el 100 % en peso.

45 La determinación de la masa molar promediada en peso M_w se realiza por medio de CPG (disolvente:
 tetrahidrofurano, poliestireno como patrón polimérico) con detección UV.

En el sentido de la presente invención ha de entenderse por impresión 3D la fabricación de cuerpos moldeados
 tridimensionales con ayuda de un dispositivo adecuado para la impresión 3D (impresora 3D).

50 En la masa moldeable de acuerdo con la invención asciende la proporción de la mezcla polimérica A en general a
 del 40 % al 100 % en peso, preferentemente a del 70 % al 100 % en peso, de manera muy especialmente preferente
 a del 80 % al 100 % en peso, con respecto a la masa moldeable total.

55 La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener eventualmente de manera adicional al menos otro
 polímero B seleccionado de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres y copolímeros de compuesto
 aromático de vinilo-dieno (SBC). La proporción del polímero B asciende en general a del 0 % al 60 % en peso,
 preferentemente a del 0 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0 % al 20 % en peso, con
 respecto a toda la masa moldeable. En el caso de que el polímero B esté presente en la masa moldeable, asciende
 su proporción mínima habitualmente al 0,1 % en peso.

60 Además puede contener la masa moldeable de acuerdo con la invención eventualmente aditivos y/o coadyuvantes C
 habituales. La proporción de los aditivos y/o coadyuvantes C asciende en general a del 0 % al 50 % en peso,
 preferentemente del 0,1 % al 30, de manera especialmente preferente a del 0,2 % al 10 % en peso, con respecto a
 toda la masa moldeable. En el caso de que los aditivos y/o coadyuvantes C estén presentes en la masa moldeable,
 asciende su proporción mínima habitualmente al 0,1 % en peso.

65 La suma de los componentes A y eventualmente B y/o C contenidos en la masa moldeable total resulta el 100 % en

peso.

Se prefiere una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene o está constituida por los componentes A, B y C.

5 Además preferentemente contiene la masa moldeable usada de acuerdo con la invención esencialmente polímeros amorfos, es decir al menos la mitad (al menos el 50 % en peso) de los polímeros contenidos en la masa moldeable son polímeros amorfos.

10 Mezcla polimérica A

Preferentemente, en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 40 % al 90 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 60 % al 10 % en peso. De manera especialmente preferente, en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 50 % al 80 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 50 % al 20 % en peso. De manera muy especialmente preferente, en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 60 % al 75 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 40 % al 25 % en peso.

20 De acuerdo con otra forma de realización preferente, en particular para la impresión 3D con una alta velocidad de extrusión, en la mezcla polimérica A preferentemente la proporción del polímero a asciende a del 75 % al 95 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 5 % al 25 % en peso; de manera especialmente preferente, en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 80 % al 90 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 10 % al 20 % en peso. En esta forma de realización, la proporción del polímero a en la mezcla polimérica A puede ascender también al 100 % en peso.

30 Por una velocidad de extrusión alta ha de entenderse en el sentido de la presente invención que se funden filamentos de la masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento, que presenta un diámetro de 0,3 a 0,8 mm, preferentemente de 0,35 a 0,45 mm, de manera especialmente preferente 0,4 mm, a una temperatura de la boquilla de 200 a 270 °C, preferentemente de 230 a 250 °C, muy preferentemente 240 °C y se extruye la masa moldeable fundida con una velocidad de 60 a 180 mm/s, preferentemente de 80 a 160 mm/s, de manera especialmente preferente de 100 a 140 mm/s.

35 En el caso de la impresora 3D mencionada anteriormente se trata en particular de una impresora 3D adecuada para el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM).

40 El procedimiento FDM es un procedimiento de disposición en capas en fundido, en el que se fluidifican filamentos de una masa moldeable adecuada para la impresión 3D mediante calentamiento en la impresora 3D, tras lo cual se aplica la masa moldeable fluidificada mediante extrusión con una boquilla de calentamiento que puede moverse libremente en el plano de fabricación de manera estratificada sobre una plataforma de construcción móvil (lecho de impresión) o una capa previa de la masa moldeable, y entonces se solidifica el material moldeado, eventualmente mediante enfriamiento.

45 De acuerdo con otra forma de realización preferente, en particular para la impresión 3D en buena calidad de impresión, en la mezcla polimérica A preferentemente la proporción del polímero a asciende a del 65 % al 95 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 5 % al 35 % en peso.

50 De manera especialmente preferente, en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 70 % al 90 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 10 % al 30 % en peso y de manera muy especialmente preferente en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 75 % al 90 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 10 % al 25 % en peso.

55 Por una buena calidad de impresión ha de entenderse en el sentido de la presente invención que un cuerpo 3-dimensional, que se fabricó o se imprimió con ayuda del procedimiento de impresión 3D de "modelado por deposición fundida", se caracteriza por una buena adherencia al lecho, ninguna extracción de filamento, anti-deformación, estabilidad dimensional y una gran superficie de contacto entre las capas (alta adherencia de capas).

60 De acuerdo con otra forma de realización preferente, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, en la mezcla polimérica A preferentemente la proporción del polímero a asciende a del 30 % al 60 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 40 % al 70 % en peso; de manera especialmente preferente en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 40 % al 60 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 40 % al 60 % en peso; de manera muy especialmente preferente en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 50 % al 60 % en peso y la proporción del agente modificador de la

resistencia a los choques b asciende a del 40 % al 50 % en peso.

Por una alta estabilidad dimensional de un filamento para la impresión 3D ha de entenderse en el sentido de la presente invención que el diámetro promedio obtenido del filamento se desvía del diámetro teórico como máximo +/- 0,04 mm, preferentemente como máximo +/- 0,035 mm, de manera especialmente preferente como máximo +/- 0,025 mm y la ovalidad del filamento es < 0,03 mm, preferentemente < 0,02 mm, muy preferentemente ≤ 0,01 mm. Como diámetro teórico del filamento se selecciona preferentemente un diámetro de 1,50 a 3,20 mm, de manera especialmente preferente asciende éste a de 1,70 a 1,80 o de 2,80 a 3,00, de manera muy especialmente preferente de 1,75 a 1,80 mm o de 2,85 a 3,00.

En el caso de que la masa moldeable de acuerdo con la invención contenga como aditivo C ninguna o solo bajas cantidades (del 0 % al 10 % en peso, con respecto a toda la masa moldeable) de minerales como agentes de relleno y de refuerzo en forma de fibra y polvo y/o pigmentos, en la mezcla polimérica A preferentemente la proporción del polímero a asciende a del 70 % al 95 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 5 % al 30 % en peso.

Polímero a

El polímero a forma una fase dura con una temperatura de transición vítrea TG de > 20 °C.

Las masas molares promediadas en peso Mw de los polímeros a ascienden habitualmente a de 150.000 a 360.000 g/mol, preferentemente a de 150.000 a 300.000 g/mol, de manera especialmente preferente a de 150.000 a 270.000 g/mol, de manera muy especialmente preferente a de 150.000 a 250.000 g/mol, en particular a de 150.000 a 220.000 g/mol.

Como polímero a se usan de acuerdo con la invención copolímeros de compuesto aromático de vinilo, seleccionados del grupo que está constituido por: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo.

Además de acuerdo con la invención son adecuados como polímero a también copolímeros de estireno-acrilonitrilo y/o copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo, que contienen acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de n-butilo como comonomero adicional.

En el caso de los polímeros a mencionados anteriormente se trata preferentemente de polímeros amorfos. Preferentemente se usan como polímero a copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de estireno-metacrilato de metilo (SMMA) y/o copolímeros de estireno-anhídrido maleico (SMSA). Se prefieren especialmente copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

Los copolímeros de SAN y copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) usados de acuerdo con la invención como polímero a contienen en general del 18 % al 35 % en peso, preferentemente del 20 % al 32 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 % al 30 % en peso de acrilonitrilo (AN), y del 82 % al 65 % en peso, preferentemente del 80 % al 68 % en peso, de manera especialmente preferente del 78 % al 70 % en peso de estireno (S) o bien α-metilestireno (AMS), donde la suma de estireno o bien α-metilestireno y acrilonitrilo resulta el 100 % en peso.

Los copolímeros de SAN y de AMSAN usados presentan en general una masa molar promedio Mw de 150.000 a 350.000 g/mol, preferentemente de 150.000 a 300.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 150.000 a 250.000 g/mol, y de manera muy especialmente preferente de 150.000 a 200.000 g/mol.

Los copolímeros de SMMA usados de acuerdo con la invención como polímero a contienen en general del 18 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 30 % en peso de metacrilato de metilo (MMA), y del 50 % al 82 % en peso, preferentemente del 80 % al 70 % en peso de estireno, donde la suma de estireno y MMA resulta el 100 % en peso.

Los copolímeros de SMSA usados de acuerdo con la invención como polímero a contienen en general del 10 % al 40 % en peso, preferentemente del 20 % al 30 % en peso de anhídrido maleico (MSA), y del 60 % al 90 % en peso, preferentemente del 80 % al 70 % en peso de estireno, donde la suma de estireno y MSA resulta el 100 % en peso.

El polímero a tiene un índice de viscosidad VZ (determinado según la norma DIN 53 726 a 25 °C, en una solución al 0,5 % en peso del polímero a en dimetilformamida) de 50 a 120, preferentemente de 52 a 100 y de manera especialmente preferente de 55 a 80 ml/g. Los polímeros a se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en solución, en suspensión, por precipitación o en emulsión, donde se prefieren

polimerización en masa y en solución. Las particularidades de estos procedimientos se han descrito por ejemplo en Kunststoffhandbuch, ed. R. Vieweg und G. Daumiller, volumen 4 "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München 1996, pág. 104 y siguientes así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, UK, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

5 Como copolímeros de SAN son adecuados los copolímeros de SAN habituales en el comercio tales como por ejemplo Luran[®] de la empresa Styrolution. Preferentemente se usan copolímeros de SAN con una proporción de S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 67/33 y una MVR (medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 10 ml/10 min tal como por ejemplo Luran 368. Además preferentemente se usan copolímeros de
10 SAN con una proporción de S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 65/35 y una MVR (medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 8 ml/10 min tal como por ejemplo Luran M60, Luran VLL1970, Luran 25100, Luran VLP y Luran VLR; se prefieren especialmente entre los copolímeros de SAN mencionados anteriormente aquellos con una MVR de al menos 10 ml/10 min.

15 Agente modificador de la resistencia a los choques b

El agente modificador de la resistencia a los choques b usado de acuerdo con la invención forma una fase blanda con una temperatura de transición vítrea TG de < 0 °C, preferentemente < -20 °C, de manera especialmente preferente < -40 °C.

20 El tamaño de partícula de los agentes modificadores de la resistencia a los choques b usados de acuerdo con la invención asciende en general a al menos 50 nm y como máximo a 10 µm, preferentemente de 60 nm a 5 µm, de manera especialmente preferente de 80 nm a 3 µm, de manera muy especialmente preferente de 80 nm a 2 µm. A este respecto se refiere el tamaño de partícula al diámetro de partícula promedio d₅₀.

25 La determinación del diámetro de partícula promedio d₅₀ puede determinarse mediante medición por ultracentrifugación (véase W. Scholtan, H. Lange : Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)).

30 De acuerdo con una forma de realización especial se usan agentes modificadores de la resistencia a los choques b con distribuciones de tamaño de partícula bi-, tri- o multimodales.

De acuerdo con la invención se usa al menos un agente modificador de la resistencia a los choques b con

35 b1: del 20 % al 90 % en peso, preferentemente del 40 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 % al 85 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 50 % al 80 % en peso, de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

40 b11: del 70 % al 100 % en peso, preferentemente del 75 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 80 % al 100 % en peso, al menos de un dieno conjugado, en particular butadieno, y/o al menos de un acrilato, en particular acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo,

b12: del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 20 % en peso, al menos de otro comonómero seleccionado de: estireno, α-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI), preferentemente estireno y α-metilestireno, de manera especialmente preferente estireno;

45 b13: del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,02 % al 2 % en peso, de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores, que, en caso de que el componente b11 sea acrilato, deben estar contenidos en cantidades de al menos el 0,1 % en peso,

50 b2: del 10 % al 80 % en peso, preferentemente del 10 % al 60 %, de manera especialmente preferente del 15 % al 55 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 % al 50 % en peso, de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

55 b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso al menos de un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α-metilestireno, en particular estireno;

b22: del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo,

60 b23: del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI, preferentemente MMA.

65 En el caso de los agentes modificadores de la resistencia a los choques b mencionados anteriormente se trata preferentemente de agentes modificadores de las resistencia a los choques de acrilonitrilo-butadieno-estireno-(ABS) y/o de acrilonitrilo-estireno-acrilato-(ASA).

ES 2 650 265 T3

El agente modificador de la resistencia a los choques b usado de acuerdo con la invención es de manera especialmente preferente un agente modificador de la resistencia a los choques de ABS b con

b1: del 40 % al 90 % en peso de una base de injerto que está constituida por:

b11: del 70 % al 100 % en peso, preferentemente del 90 % al 100 % en peso, con frecuencia preferentemente del 90 % al 99,9 % en peso, con frecuencia además preferentemente del 90 % al 99 % en peso de butadieno,

b12: del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 10 % en peso, con frecuencia preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, con frecuencia además preferentemente del 1 % al 10 % en peso, de estireno y

b2: del 10 % al 60 % en peso de una capa de injerto que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso de estireno,

b22: del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso de acrilonitrilo y

b23: del 0 % al 30 % en peso de MMA.

En el caso de los cauchos de acrilato b1 se trata en general de cauchos de acrilato de alquilo de uno o varios acrilatos de alquilo C4-C8, usándose preferentemente al menos parcialmente acrilato de butilo, de hexilo, de octilo o de 2-etilhexilo. Estos cauchos de acrilato de alquilo pueden contener hasta un 30 % en peso de monómeros que forman polímeros duros tales como estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida introducidos de manera polimerizada.

Se prefieren cauchos de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA). Los cauchos de acrilato contienen además hasta un 10 % en peso, preferentemente del 1 % al 5 % en peso de monómeros polifuncionales b13 que actúan de manera reticulante (monómeros de reticulación). Ejemplos de esto son monómeros que contienen dos o más dobles enlaces que pueden copolimerizarse tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triclododecenílico como acrilato de triclododecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de dicitlopentadienilo (DCPA). Preferentemente se usan ésteres del alcohol triclododecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo.

Como dienos conjugados b11 se tienen en consideración dienos con 4 a 8 átomos de carbono tales como butadieno, isopreno, piperileno y cloropreno o sus mezclas. Preferentemente se usa butadieno o isopreno o sus mezclas, de manera muy especialmente preferente butadieno.

Los cauchos de dieno b1 son por ejemplo homopolímeros de los dienos conjugados b11 mencionados anteriormente, copolímeros de tales dienos b11 entre sí, copolímeros de tales dienos con acrilatos b11, en particular acrilato de n-butilo, y copolímeros de tales dienos con los comonómeros b12 seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo (MMA), anhídrido maleico (MSA) y N-fenilmaleinimida (N-PMI). Los cauchos de dieno pueden contener también monómeros polifuncionales b13 que actúan de manera reticulante, tal como se han mencionado anteriormente para los cauchos de acrilato b1.

Los cauchos de dieno preferentes son cauchos de butadieno, de butadieno-estireno, de butadieno-metacrilato de metilo, de butadieno-acrilato de n-butilo, de butadieno-acrilonitrilo y de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) habituales en el comercio; se prefieren especialmente cauchos de ABS; de manera muy especialmente preferente se usa como caucho de dieno b1 un caucho de butadieno.

Los cauchos de dieno b1 y los agentes modificadores de la resistencia a los choques de ABS b preferentes de este tipo se describen en el documento EP 0 993 476 B1. Los cauchos de dieno b1 y los agentes modificadores de la resistencia a los choques de ABS b especialmente preferentes se describen en el documento WO 01/62848.

En el caso del componente blando se trata preferentemente de un copolímero estructurado en varias etapas (la denominada "estructura núcleo/cubierta", "*core/shell morphology*"). Por ejemplo puede estar envuelto un núcleo elástico como el caucho (temperatura de transición vítrea TG <50 °C) por una cubierta "dura" (polímeros con TG >50 °C) o a la inversa. Los copolímeros de injerto de núcleo-cubierta de este tipo se conocen.

Los procedimientos para la preparación de los agentes modificadores de la resistencia a los choques b los conoce el experto y están descritos en la bibliografía. Los productos correspondientes pueden obtenerse en parte comercialmente. Ha resultado especialmente ventajosa la preparación mediante polimerización en emulsión (documentos DE-C 12 60 135 , EP 0 993 476 B1 y WO 01/01489).

Habitualmente se polimeriza a de 20 °C a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C. Por regla se usan conjuntamente

emulsionantes habituales, por ejemplo sales de metal alcalino de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, sulfosuccinatos, etersulfonatos o jabones de resina. Preferentemente se toman las sales de metal alcalino, en particular las sales de Na y K, de alquilsulfonatos o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono.

5 Por regla general se usan los emulsionantes en cantidades del 0,5 % al 5 % en peso, en particular del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a los monómeros usados en la preparación de la base de injerto b1.

10 Preferentemente se usa para la preparación de la dispersión tanto agua que la dispersión acabada tenga un contenido en sólido del 20 % al 50 % en peso. Habitualmente se trabaja con una proporción de agua/monómeros de 2 : 1 a 0,7 : 1.

15 Para el inicio de la reacción de polimerización son adecuados todos los agentes formadores de radicales que descomponen a la temperatura de reacción seleccionada, o sea tanto aquéllos que descomponen únicamente de manera térmica, como también aquéllos que realizan esto en presencia de un sistema redox. Como iniciadores de la polimerización se tienen en consideración preferentemente agentes formadores de radicales, por ejemplo peróxidos, tal como preferentemente peroxosulfatos (por ejemplo sulfato de sodio o de potasio) y compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo. Sin embargo pueden usarse también sistemas redox, en particular aquéllos a base de hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno.

20 Por regla general se usan los iniciadores de polimerización en una cantidad del 0,1 % al 1 % en peso, con respecto a los monómeros de base de injerto a11) y a12).

25 Los agentes formadores de radicales y también los emulsionantes se añaden a la mezcla básica de reacción por ejemplo de manera discontinua como cantidad total al inicio de la reacción, o de manera dividida en varias porciones en intervalos al inicio y en uno o varios momentos posteriores, o de manera continua durante un determinado intervalo de tiempo. La adición continua puede realizarse también a lo largo de un gradiente, que puede ser por ejemplo creciente o decreciente, lineal o exponencial, o también gradual (función escalón).

30 Además pueden usarse conjuntamente agentes reguladores del peso molecular, tales como por ejemplo tioglicolato de etilhexilo, n- o t-dodecilmercaptano u otros mercaptanos, terpinoles y alfa - metilestireno dimérico u otros, para la regulación del peso molecular de compuestos adecuados. Los agentes reguladores del peso molecular se añaden a la mezcla básica de reacción de manera discontinua o de manera continua, tal como se ha descrito esto previamente para los agentes formadores de radicales y emulsionantes.

35 Para cumplir un valor de pH que permanece constante, que se encuentra preferentemente en de 6 a 9, puede usarse conjuntamente sustancias tampón tales como $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, hidrogenocarbonato de sodio o tampón a base de ácido cítrico/citrato. Los agentes reguladores y sustancias tampón se usan en las cantidades habituales, de modo que sobran con respecto a esto indicaciones más detalladas.

40 En una forma de realización especialmente preferente se añade durante el injerto de la base de injerto b1 con los monómeros b21) a b23) un agente de reducción.

45 Puede prepararse la base de injerto b1 en una forma de realización especial también mediante polimerización de los monómeros b11) a b13) en presencia de un látex finamente dividido (el denominado "modo de conducción de látex de simiente" de la polimerización). Este látex se dispone y puede estar constituido por monómeros que forman polímeros elásticos como el caucho, o también por otros monómeros, tal como se han mencionado ya. Los látex de simiente adecuados están constituidos por ejemplo por polibutadieno o poliestireno.

50 En la técnica de polimerización por simiente se prepara habitualmente en primer lugar un polímero finamente dividido, preferentemente un polibutadieno, como látex de simiente y entonces se polimeriza posteriormente mediante reacción posterior con monómeros que contiene butadieno para dar partículas más grandes (véase por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe parte 1, pág. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). A este respecto se trabaja preferentemente usando el procedimiento discontinuo de simiente o usando el procedimiento de alimentación de simiente.

60 Mediante el uso de látex de simiente - en particular polibutadieno - con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm y de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, pueden obtenerse látex de polibutadieno b1 con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 200 a 600 nm, preferentemente 230 a 480 nm, de manera especialmente preferente de 240 a 470 nm, de manera muy especialmente preferente de 250 a 460 nm.

65 Con el uso de látex de simiente con diámetros de partícula promedio d_{50} por encima de 80 nm, preferentemente por encima de 90 nm y de manera especialmente preferente por encima de 100 nm se preparan también los propios látex de simiente preferentemente mediante polimerización pos simiente. Para ello se usan preferentemente látex de simiente con diámetros de partícula promedio d_{50} de 10 a 60 nm, preferentemente 20 a 50 nm.

Las bases de injerto b1 y los copolímeros de injerto o bien los agentes modificadores de la resistencia a los choques b preferentes pueden obtenerse mediante la técnica de polimerización por simiente descrita en el documento WO 01/62848A1.

5 En otra forma de realización preferente puede prepararse la base de injerto b1 en el denominado procedimiento de alimentación. En este procedimiento se dispone una determinada proporción de los monómeros b11) a b13) y se inicia la polimerización, tras lo cual se añade el resto de los monómeros b11) a b13) ("proporción de alimentación") como alimentación durante la polimerización.

10 Los parámetros de alimentación (configuración del gradiente, cantidad, duración, etc.) dependen de las otras condiciones de polimerización. Respectivamente se aplican también en este caso las realizaciones realizadas con respecto al modo de adición del iniciador de radicales o bien emulsionantes. Preferentemente, en el procedimiento de alimentación asciende la proporción dispuesta de los monómeros a1) a del 5 % al 50 %, de manera especialmente preferente a del 8 % al 40 % en peso, con respecto a b1. Preferentemente puede alimentarse la proporción de alimentación de b11) a b13) en el intervalo de 1-18 horas, en particular de 2-16 horas, de manera muy especialmente de 4 a 12 horas.

Además son adecuados también polímeros de injerto con varias cubiertas "blandas" y "duras", por ejemplo de la estructura b1)-b2)-b1)-b2), o b2)-b1)-b2), sobre todo en el caso de partículas más grandes.

20 Las condiciones de polimerización exactas, en particular el tipo, la cantidad y la dosificación del emulsionante y de los otros coadyuvantes de polimerización se seleccionan preferentemente de modo que el látex obtenido del copolímero de injerto, es decir del agente modificador de la resistencia a los choques b, presente un tamaño de partícula promedio, definido mediante el valor d_{50} de la distribución de tamaño de partícula, de 80 a 1000 nm, preferentemente de 85 a 600 nm y de manera especialmente preferente de 90 a 500 nm.

30 Se determinan las condiciones de reacción una tras otra de modo que las partículas de polímero presenten una distribución de tamaño de partícula bimodal, o sea una distribución de tamaño con dos máximos más o menos marcados. El primer máximo está claramente marcado (pico comparativamente más estrecho) que el segundo y se encuentra por regla general en de 25 a 200 nm, preferentemente de 60 a 170 nm, de manera especialmente preferente de 70 a 150 nm. El segundo máximo es comparativamente ancho y se encuentra por regla general en de 150 a 800 nm, preferentemente de 180 a 700 nm, de manera especialmente preferente de 200 a 600 nm.

35 A este respecto se encuentra el segundo máximo (de 150 a 800 nm) con tamaños de partícula más grandes que el primer máximo (de 25 a 200 nm).

40 De acuerdo con una forma de realización preferente de una distribución de tamaño de partícula bimodal se encuentra el primer máximo (b1') de la base de injerto b1 en un tamaño de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, y el segundo máximo (b1'') de la base de injerto b1 en un tamaño de partícula promedio d_{50} de 230 a 480 nm, de manera muy especialmente preferente de 240 a 470 nm, de manera muy especialmente preferente de 250 a 460 nm.

45 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente es la distribución de tamaño de partícula de la base de injerto b1 trimodal: el primer máximo (b1') de la base de injerto b1 se encuentra en un tamaño de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, y el segundo máximo (b1'') de la base de injerto b1 en un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm, y el tercer máximo (b1''') tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

50 Preferentemente se consigue la distribución de tamaño de partícula bimodal mediante una aglomeración (parcial) de las partículas de polímero. Para ello puede procederse por ejemplo tal como sigue: se polimerizan los monómeros b11) a b13), que constituyen el núcleo, hasta una conversión de habitualmente al menos el 90 %, preferentemente superior al 95 %, con respecto a los monómeros usados. Esta conversión se consigue por regla general tras de 4 a 20 horas. El látex de caucho obtenido tiene un tamaño de partícula promedio d_{50} de como máximo 200 nm y una distribución de tamaño de partícula estrecha (sistema casi monodisperso).

60 En la segunda etapa se aglomera el látex de caucho. Esto se realiza por regla general mediante adición de una dispersión de un polímero de éster de acrílico. Preferentemente se usan dispersiones de copolímeros de ésteres (alquílicos C1-C4) del ácido acrílico, preferentemente de acrilato de etilo, con del 0,1 % al 10 % en peso de monómeros que forman polímeros polares, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida, N-metilolmetacrilamida o N-vinilpirrolidona. Se prefiere especialmente un copolímero del 96 % de acrilato de etilo y el 4 % de metacrilamida. La dispersión de aglomeración puede contener eventualmente también varios de los polímeros de éster acrílico mencionados.

65 La concentración de los polímeros de éster acrílico en la dispersión usada para la aglomeración debe encontrarse en

general entre el 3 % y el 40 % en peso. En la aglomeración se usan de 0,2 a 20, preferentemente de 1 a 5 partes en peso de la dispersión de aglomeración en 100 partes del látex de caucho, en cada caso calculada con respecto a sólidos. La aglomeración se realiza mediante adición de la dispersión de aglomeración al caucho. La velocidad de la adición normalmente no es crítica, en general dura ésta aproximadamente de 1 a 30 minutos a una temperatura entre 20 y 90 °C, preferentemente entre 30 y 75 °C.

Aparte de por medio de una dispersión de polímero de éster acrílico puede aglomerarse el látex de caucho también mediante otros agentes de aglomeración, tal como por ejemplo anhídrido de ácido acético. Es posible también una aglomeración mediante presión o congelación (aglomeración por presión o bien congelación). Los procedimientos mencionados los conoce el experto.

En las condiciones mencionadas se aglomera solo una parte de las partículas de caucho, de modo que se produzca una distribución bimodal. A este respecto se encuentran tras la aglomeración en general más del 50, preferentemente entre el 75 % y el 95 % de las partículas (distribución numérica) en el estado no aglomerado. El látex de caucho parcialmente aglomerado obtenido es proporcionalmente estable, de modo que éste puede almacenarse y transportarse sin más, sin que se produzca la coagulación.

Para conseguir una distribución de tamaño de partícula bimodal del copolímero de injerto b, es posible también preparar dos polímeros de injerto b' y b'' distintos, que se diferencian en su tamaño de partícula promedio, habitualmente de manera separada uno de otro y añadir conjuntamente los copolímeros de injerto b' y b'' en la proporción de cantidad deseada. Esta variante se prefiere de acuerdo con la invención.

Para conseguir una distribución de tamaño de partícula trimodal del copolímero de injerto b, es posible también preparar dos bases de injerto b1' y b1'' distintas, que se diferencian en su tamaño de partícula promedio, habitualmente de manera separada una de otra, junta las bases de injerto antes del injerto (o eventualmente también después de esto) en la proporción deseada y entonces injertar la base de injerto y después de esto añadir a los copolímeros de injerto b' y b'' así obtenidos un tercer copolímero de injerto b1''', preparado por separado, que se diferencia de b' y b'' en su tamaño de partícula promedio, en la proporción de cantidad deseada. Preferentemente, el copolímero de injerto b mencionado anteriormente es una mezcla de distintos polímeros de injerto de ABS b' y b'' o preferentemente b', b'' y b1'''.

En el caso de una distribución de tamaño de partícula bimodal es el agente modificador de la resistencia a los choques preferentemente una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b' y b'', presentando la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' habitualmente un tamaño de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm y teniendo la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' un tamaño de partícula promedio d_{50} de 230 a 480 nm, de manera muy especialmente preferente de 240 a 470 nm, de manera muy especialmente preferente de 250 a 460 nm.

De manera especialmente preferente, el agente modificador de la resistencia a los choques b presenta una distribución de tamaño de partícula trimodal y es una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b1''', presentando la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, presentando la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm y teniendo la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b1''' un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

Las bases de injerto b1', b1'' y b1''' son preferentemente homopolímeros de butadieno y la respectiva capa de injerto b2 es preferentemente un copolímero de SAN.

Los copolímeros de injerto b', b'', b1''' se usan en una proporción en peso de copolímero de injerto b' : suma de los copolímeros de injerto b'' y b1''' de en general 75:25 a 50:50, preferentemente de 70:30 a 55:45, de manera especialmente preferente de 65:35 a 57:43, en particular de 60:40.

Se prefiere especialmente una mezcla de copolímeros de injerto b' y b'' o b', b'' y b1''' mencionados anteriormente, cuya respectiva base de injerto b1' y b1'' o bien b1', b1'' y b1''' se preparó mediante polimerización por simiente.

La base de injerto b1'' presenta en general un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm.

El contenido en gel de b1'' asciende en general a del 30 % al 80 % en peso, preferentemente a del 40 % al 75 % en peso y de manera especialmente preferente a del 45 % al 70 % en peso.

La base de injerto b1''' tiene en general un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

El contenido en gel de b1''' asciende en general a del 50 % al 95 % en peso, preferentemente a del 55 % al 90 % en

peso y de manera especialmente preferente a del 60 % al 85 % en peso.

De manera muy especialmente preferente se realiza la polimerización por simiente de la base de injerto de las bases de injerto b1" y b1'" usando al menos un látex de siembra de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm y de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm.

La base de injerto b1' tiene en general un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm. De manera muy especialmente preferente se realiza la polimerización por simiente de la base de injerto b1' usando al menos un látex de siembra de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm.

El contenido en gel de la base de injerto b1' asciende a del 30 % al 98 % en peso, preferentemente a del 40 % al 95 % en peso y de manera especialmente preferente a del 50 % al 92 % en peso.

La determinación del diámetro de partícula promedio d₅₀ puede determinarse mediante medición por ultracentrifugación (véase W. Scholtan, H. Lange : Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)); los valores indicados para el contenido en gel se refieren a la determinación según el procedimiento de jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Los contenidos en gel pueden ajustarse de manera en principio conocida mediante aplicación de condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo alta temperatura de reacción y/o polimerización hasta conversión alta así como eventualmente adición de sustancias que actúan de manera reticulante para conseguir un alto contenido en gel o por ejemplo baja temperatura de reacción y/o interrupción de la reacción de polimerización antes de la producción de una reticulación demasiado fuerte así como eventualmente adición de agentes reguladores del peso molecular para conseguir un bajo contenido en gel).

Las mezclas de los copolímeros de injerto b', b" y b'" usados de acuerdo con la invención mencionados anteriormente y la preparación de sus bases de injerto mediante polimerización por simiente se describen en el documento WO 01/62848 A1.

Habitualmente se conduce la polimerización de la base de injerto b1 mediante elección de las condiciones de reacción de modo que resulte una base de injerto con un determinado estado de reticulación. Como parámetros esenciales para ello pueden enumerarse a modo de ejemplo la temperatura y la duración de la reacción, la proporción de monómeros, agentes reguladores, agentes iniciadores de radicales y por ejemplo en el caso del procedimiento de alimentación, la velocidad de alimentación y la cantidad y el momento de adición de agente regulador e iniciador.

Un procedimiento para la caracterización del estado de reticulación de partículas poliméricas reticuladas es la medición del índice de hinchamiento QI, que es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero más o menos fuertemente reticulado mediante un disolvente. Los agentes de hinchamiento habituales son por ejemplo metiletilcetona o tolueno. Habitualmente se encuentra el QI de las masas moldeables de acuerdo con la invención en el intervalo QI = 10 a 60, preferentemente en de 15 a 55 y de manera especialmente preferente en de 20 a 50.

Otro procedimiento para la caracterización del estado de reticulación es la medición de tiempos de relajación de RMN de los protones móviles, los denominados tiempos T2. Cuanto más fuertemente reticulada esté una determinada red, más bajos se encuentran sus tiempos T2. Los tiempos T2 habituales para las bases de injerto b1 de acuerdo con la invención son tiempos T2 en el intervalo de 2,0 a 4,5 ms, preferentemente de 2,5 a 4,0 ms y de manera especialmente preferente de 2,5 a 3,8 ms, medidos en muestras con formación de película a 80 °C.

Otra medida de la caracterización de la base de injerto y su estado de reticulación es el contenido, es decir aquella proporción de producto que está reticulada y con ello no es soluble en un determinado disolvente. De manera razonable se determina el contenido en gel en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento.

Los contenidos en gel habituales de las bases de injerto b1 de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo del 50 % al 90 %, preferentemente del 55 % al 85 % y de manera especialmente preferente del 60 % al 80 %.

En las mezclas de bases de injerto b1', b1" y b1'" usadas preferentemente de acuerdo con la invención con distribución de tamaño de partícula trimodal se encuentran los contenidos en gel individuales en los intervalos descritos anteriormente.

La determinación del índice de hinchamiento se realiza por ejemplo según el siguiente procedimiento: aprox. 0,2 g del sólido de una dispersión de bases de injerto con formación de películas mediante evaporación del agua se hinchan en una cantidad suficientemente grande (por ejemplo 50 g) de tolueno. Tras por ejemplo 24 h se separa por filtración con succión el tolueno y se pesa la muestra. Tras el secado de la muestra a vacío se pesa ésta de nuevo. El índice de hinchamiento es la proporción del peso resultante tras el proceso de hinchamiento con respecto al peso resultante seco tras el secado nuevo. De manera correspondiente a esto se calcula la proporción de gel a partir de la

proporción del peso resultante seco tras la etapa de hinchamiento con respecto al peso inicial antes de la etapa de hinchamiento (x 100 %).

5 La determinación del tiempo T2 se realiza mediante medición de la relajación de RMN de una muestra deshidratada y con formación de película de la dispersión de bases de injerto. Para ello se seca por ejemplo la muestra tras ventilación durante la noche a por ejemplo 60 °C durante 3 h a vacío y entonces con un aparato de medición adecuado, por ejemplo aparato minispec de la empresa Brucker, se mide a 80 °C. Son comparables solo muestras que se midieron según el mismo procedimiento, dado que la relajación depende claramente de la temperatura.

10 La preparación de la capa de injerto b2 puede realizarse con las mismas condiciones que la preparación de la base de injerto b1, pudiéndose preparar la capa b2 en una o varias etapas de procedimiento.

15 Por ejemplo, en un injerto de dos etapas puede polimerizarse en primer lugar estireno o bien alfa-metilestireno solo y después estireno y acrilonitrilo en dos etapas sucesivas. Este injerto de dos etapas (en primer lugar estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una forma de realización preferente. Otras particularidades para la fabricación de los copolímeros de injerto o bien de los agentes modificadores de la resistencia a los choques b, se describen en los documentos DE 12 60 135 y DE 31 49 358.

20 Es ventajoso realizar la polimerización por injerto en la base de injerto b1 a su vez en emulsión acuosa. Ésta puede realizarse en el mismo sistema que la polimerización de la base de injerto, pudiéndose añadir posteriormente emulsionante e iniciador. Éstos no deben ser idénticos con los emulsionantes o bien iniciadores usados para la preparación de la base de injerto b1. Así puede ser conveniente por ejemplo usar como iniciador para la preparación de la base de injerto b1 un persulfato, sin embargo usar para la polimerización de la envoltura de injerto b2 un sistema de iniciador redox. Además vale para la elección de emulsionante, iniciador y coadyuvantes de polimerización lo dicho en la preparación de la base de injerto b1. La mezcla de monómeros que va a injertarse puede añadirse a la mezcla de reacción en una vez, en intervalos en varias etapas o preferentemente de manera continua durante la polimerización.

30 En tanto que en el injerto de la base de injerto b1 se produzcan polímeros no injertados de los monómeros b21) a b23), se asignan las cantidades, que se encuentra por regla general por debajo del 10 % en peso de b2, a la masa del componente b.

35 De acuerdo con otra forma de realización preferente puede prepararse el agente modificador de la resistencia a los choques b mediante polimerización en masa, tal como se describe por ejemplo en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, UK, (2003), páginas 29 y 305 y siguientes). A este respecto se obtienen polímeros b con tamaños de partícula de en general 250 nm a 10 µm, preferentemente de 300 nm a 5 µm, de manera especialmente preferente de 400 nm a 3 µm, de manera muy especialmente preferente de 800 nm a 3 µm.

40 De acuerdo con una forma de realización, en particular para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, se prefiere una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

45 a: del 75 % al 95 % en peso, preferentemente del 80 % al 90 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

50 copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, donde los copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno o bien α-metilestireno, y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-N-fenilmaleinimida y copolímeros de α-metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo, del 67 % al 64,9 % en peso de estireno y del 0,1 % al 15 % en peso de anhídrido maleico, N-fenilmaleinimida o metacrilato de metilo;

60 b: del 5 % al 25 % en peso, preferentemente del 10 % al 20 % al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques b, con

b1: del 20 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituido por:

65 b11: del 70 % al 100 % en peso al menos de un dieno conjugado,
 b12: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro comonomero seleccionado de: estireno, α-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);
 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,

b2: del 10 % al 80 % en peso de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso, al menos de un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno;
 b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo,
 b23) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso, caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

Las cantidades indicadas en % en peso de los comonómeros contenidos en el polímero a se suman siempre para dar el 100 % en peso. La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b11, b12 y eventualmente b13, así como la suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b21, b22 y eventualmente b23 resulta siempre el 100 % en peso.

De acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, se prefiere especialmente una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

a: del 75 % al 95 % en peso, preferentemente del 80 % al 90 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio M_w de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, preferentemente copolímeros de estireno-acrilonitrilo, que están constituido por: del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno o bien α -metilestireno;

b: del 5 % al 25 % en peso, preferentemente del 10 % al 20 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques de ABS b, con

b1: del 40 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b11: del 70 % al 100 % en peso de butadieno,
 b12: del 0 % al 30 % en peso de estireno,
 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,

b2: del 10 % al 60 % en peso de una capa de injerto que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso estireno y
 b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo;

donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso, caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

Preferentemente, el agente modificador de la resistencia a los choques b contenido en las mezclas poliméricas A de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, presenta una distribución de tamaño de partícula trimodal y es en particular una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', donde la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm y tiene la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

Las bases de injerto b1', b1'' y b1''' son preferentemente homopolímeros de butadieno y la respectiva capa de injerto

b2 es preferentemente un copolímero de SAN.

Se prefiere una masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, que contiene (o que está constituida por):

5 del 70 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 30 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
10 en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Se prefiere especialmente una de las masas moldeables de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, que contiene (o que está constituida por):

15 del 90 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0,1 % al 10 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

20 Además se prefieren las masas moldeables de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente de acuerdo con la forma de realización para la impresión 3D con alta velocidad de extrusión, que contienen del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1 % en peso de un agente lubricante, con respecto a toda la masa moldeable. En el caso del agente lubricante puede tratarse de un agente lubricante interno y/o externo.

25 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales con una impresora 3D mediante modelado por deposición fundida, caracterizado por que se funden filamentos de la masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización para una alta velocidad de extrusión en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento, que presenta un diámetro de 0,3 a 0,8 mm, preferentemente de 0,35 a 0,45 mm, de manera especialmente preferente de 0,4 mm, a una temperatura de la boquilla de 200 a 270 °C, preferentemente de 230 a 250 °C, muy preferentemente 240 °C y se extruye la masa
30 moldeable fundida con una velocidad de 60 a 180 mm/s, preferentemente de 80 a 160 mm/s, de manera especialmente preferente de 100 a 140 mm/s.

De acuerdo con otra forma de realización, en particular para la impresión 3D en alta calidad de impresión, se prefiere una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

35 a: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 75 % al 90 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

40 copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, donde los copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65% en peso de estireno o bien α -metilestireno, y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-N-fenilmaleinimida y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo, del 67 % al 64,9 % en peso de estireno y del 0,1 % al 15 % en peso de anhídrido maleico, N-fenilmaleinimida o metacrilato de metilo,
50

b: del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 25 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques b, con

55 b1: del 20 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituido por:

b11: del 70 % al 100 % en peso al menos de un dieno conjugado,
b12: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro comonómero seleccionado de: estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);
b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,
60

b2: del 10 % al 80 % en peso de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso al menos de un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno;
b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo
65

y/o metacrilonitrilo, preferentemente de acrilonitrilo, b23) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

5 donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso, caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

10 Las cantidades indicadas en % en peso de los comonómeros contenidos en el polímero a suman siempre para dar el 100 % en peso. La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b11, b12 y eventualmente b13, así como la suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b21, b22 y eventualmente b23 resulta siempre el 100 % en peso.

15 De acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la impresión 3D en alta calidad de impresión, se prefiere especialmente una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

20 a: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 75 % al 90 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio M_w de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

25 copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, preferentemente copolímeros de estireno-acrilonitrilo, que está constituido por: del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno o bien α -metilestireno;

30 b: del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 25 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques de ABS b, con

b1: del 40 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b11: del 70 % al 100 % en peso de butadieno,

b12: del 0 % al 30 % en peso de estireno,

35 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,

b2: del 10 % al 60 % en peso de una capa de injerto que está constituida por:

40 b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso de estireno y b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo;

45 donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso, caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

50 Preferentemente, el agente modificador de la resistencia a los choques b contenido en las mezclas poliméricas A de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la impresión 3D en alta calidad de impresión presenta una distribución de tamaño de partícula trimodal y es en particular una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', donde la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm y la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

60 Las bases de injerto b1', b1'' y b1''' son preferentemente homopolímeros de butadieno y la respectiva capa de injerto b2 es preferentemente un copolímero de SAN.

Se prefiere una masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la impresión 3D en alta calidad de impresión, que contiene (o que está constituida por):

65 del 70 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,

del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 30 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

- 5 Se prefiere especialmente una de las masas moldeables de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente, en particular para la impresión 3D en alta calidad de impresión, que contienen (o que están constituidas por):

10 del 90 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0,1 % al 10 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la determinación de la calidad de impresión, en particular de la deformación, de la estabilidad dimensional, de la adherencia de capas y de la superficie de contacto entre las capas, de un cuerpo moldeado 3-dimensional fabricado mediante impresión 3D mediante modelado por deposición fundida a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, donde la proporción de la anchura del cordón extruido con respecto a la longitud de borde mínima o de la anchura del cordón extruido con respecto al diámetro mínimo del cuerpo moldeado 3-dimensional asciende al menos a 1:20, preferentemente al menos a 1:50, de manera especialmente preferente al menos a 1:100, de manera muy especialmente preferente a 1:250.

20 Las anchuras habituales del cordón extruido se encuentran en de 0,20 a 1,00 mm, en particular en de 0,40 a 0,90 mm, de manera especialmente preferente en de 0,60 a 0,70 mm.

25 Con una anchura de cordón de 0,40 a 0,90 mm, en particular de 0,60 a 0,70 mm, asciende la proporción de la anchura del cordón extruido con respecto a la longitud de borde mínima o de la anchura del cordón extruido con respecto al diámetro mínimo del cuerpo 3-dimensional al menos a 1:20, preferentemente al menos a 1:50, de manera especialmente preferente al menos a 1:100.

30 De acuerdo con otra forma de realización, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, se prefiere una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

35 a: del 30 % al 60 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 60 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio M_w de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

40 copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo,
45 donde los copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno o bien α -metilestireno, y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-N-fenilmaleinimida y los copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo están constituidos por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo, del 67 % al 64,9 % en peso de estireno y del 0,1 % al 15 % en peso de anhídrido maleico, N-fenilmaleinimida o metacrilato de metilo,

b: del 40 % al 70 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 % al 50 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques b, con

50 b1: del 20 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b11: del 70 % al 100 % en peso al menos de un dieno conjugado,

b12: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro comonomero seleccionado de: estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);

55 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,

b2: del 10 % al 80 % en peso de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

60 b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso al menos de un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno;

b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo,

65 b23) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado

ES 2 650 265 T3

seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso,

caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

Las cantidades indicadas en % en peso de los comonomeros contenidos en el polímero a se suman siempre para dar el 100 % en peso. La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b11, b12 y eventualmente b13, así como la suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b21, b22 y eventualmente b23 resulta siempre el 100 % en peso.

De acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, se prefiere especialmente una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

a: del 30 % al 60 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 60 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio M_w de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, preferentemente copolímeros de estireno-acrilonitrilo, que están constituidos por: del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno bien α -metilestireno;

b: del 40 % al 70 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente 40 a 50 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques de ABS b, con

b1: del 40 % al 90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b11: del 70 % al 100 % en peso de butadieno,

b12: del 0 % al 30 % en peso de estireno,

b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores,

b2: del 10 % al 60 % en peso de una capa de injerto que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso estireno y

b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo;

donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso,

caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

Preferentemente, el agente modificador de la resistencia a los choques b contenido en las mezclas poliméricas A de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, presenta una distribución de tamaño de partícula trimodal y es en particular una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', donde la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm y la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.

Las bases de injerto b1', b1'' y b1''' son preferentemente homopolímeros de butadieno y la respectiva capa de injerto b2 es preferentemente un copolímero de SAN.

Se prefiere una masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, que contiene (o que está constituida por):

del 70 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,

del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y

del 0,1 % al 30 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,

en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Se prefiere especialmente una de las masas moldeables de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente, en particular para la fabricación de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, que contiene (o

del 90 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0,1 % al 10 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Otro objeto de la invención es el uso de la masa moldeable de acuerdo con la invención de acuerdo con la forma de realización mencionada anteriormente para la fabricación de filamentos para la impresión 3D.

Polímero B

La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al menos otro polímero B seleccionado de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos y poliésteres y copolímeros de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC). Se prefieren como polímero B policarbonatos, poliamidas y/o poli(met)acrilatos.

Los policarbonatos adecuados se conocen en sí. Éstos pueden obtenerse por ejemplo de manera correspondiente al procedimiento del documento DE-B-1 300 266 mediante policondensación en superficie límite o de acuerdo con el procedimiento del documento DE-A-14 95 730 mediante reacción de carbonato de bifenilo con bisfenoles. El bisfenol preferente es 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, en general - tal como también a continuación - se designa como bisfenol A.

En lugar de bisfenol A pueden usarse también otros compuestos de dihidroxi aromáticos, en particular 2,2-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,6-dihidroxi-naftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifeniléter, sulfito de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 1,1-di-(4-hidroxifenil)etano o 4,4'-dihidroxidifenilo así como mezclas de los compuestos de dihidroxi mencionados anteriormente.

Los policarbonatos especialmente preferentes son aquéllos a base de bisfenol A o bisfenol A junto con hasta el 30 % en mol de los compuestos de dihidroxi aromáticos mencionados anteriormente.

La viscosidad relativa de estos policarbonatos se encuentra en general en el intervalo de 1,1 a 1,5, en particular de 1,28 a 1,4 (medida a 25 °C en una solución al 0,5 % en peso en diclorometano).

Los poliésteres adecuados igualmente son en sí conocidos y se han descrito en la bibliografía. Éstos contienen un anillo aromático en la cadena principal, que se origina de un ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar también sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C1-C4 tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o terc-butilo.

Los poliésteres pueden prepararse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de éster de los mismos con compuestos de dihidroxi alifáticos de manera en sí conocida.

Como ácidos dicarboxílicos preferentes pueden mencionarse ácido naftalendicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta el 10 % en mol de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácidos dodecandioicos y ácidos ciclohexandicarboxílicos.

De los compuestos de dihidroxi alifáticos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y neopentilglicol o sus mezclas.

Como poliésteres especialmente preferentes pueden mencionarse poli(tereftalatos de alquileo), que se derivan de alcanodiolos con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren en particular poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno).

El índice de viscosidad de los poliésteres se encuentra en general en el intervalo de 60 a 200 ml/g (medido en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (proporción en peso de 1:1 a 25 °C)).

Como poli(met)acrilatos se mencionan en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como copolímeros a base de metacrilato de metilo con hasta el 40 % en peso de otros monómeros que pueden copolimerizarse, tal como pueden obtenerse éstos por ejemplo con las denominaciones Lucryl[®] de la empresa Lucite o Plexiglas[®] de la empresa Evonik.

Son adecuadas poliamidas parcialmente cristalinas, preferentemente lineales tales como poliamida-6, poliamida-6,6, poliamida-4,6, poliamida-6,12 y copoliamidas parcialmente cristalinas a base de estos componentes. Además

pueden usarse poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido está constituido total o parcialmente por ácido adípico y/o ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido dodecandicarboxílico y/o un ácido ciclohexandicarboxílico, y cuyo componente diamina está constituido total o parcialmente en particular por m- y/o p-xililendiamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforondiamina, y sus composiciones se conocen en principio (véase Encyclopedía of Polymers, vol. 11, pág. 315 y siguientes).

Los pesos moleculares M_n (promedio en número) de las poliamidas adecuadas como componente B se encuentran preferentemente en el intervalo entre 5.000 y 100.000, de manera especialmente preferente entre 10.000 y 80.000.

Son adecuadas poliamidas parcialmente cristalinas lineales por ejemplo con una viscosidad relativa de 2,2 a 4,5, medida en solución al 0,5 % (0,5 g/100 ml) en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C. Se prefieren poliamidas que se derivan total o parcialmente de lactamas con 7 a 13 miembros de anillo, tal como policaprolactama, policaprilactama o polilaurinlactama.

Son adecuadas además poliamidas, que se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con una o varias diaminas. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácidos alcandicarboxílicos con 6 a 12, en particular de 6 a 10 átomos de carbono, en particular ácido adípico. Las diaminas adecuadas son por ejemplo alcanodiaminas con 4 a 12, en particular de 4 a 8 átomos de carbono; hexametildiamina, m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminociclohexil)metano o bis(4-aminofenil)propano-2,2 o sus mezclas son asociados especialmente adecuados para la fabricación de tales poliamidas. Puede ser ventajoso preparar separadamente las poliamidas mencionadas y usar sus mezclas.

Tienen importancia técnica especial poliamida-6 (policaprolactama), poliamida-6,6 (polihexametilenadipinamida) y poliamidas que están constituidas en al menos el 80 % en peso por unidades recurrentes de fórmula $[-NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]$. Las poliamidas mencionadas en último lugar pueden obtenerse mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico. Se describen procedimientos de preparación adecuados para poliamidas por ejemplo en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

Igualmente adecuadas son poliamidas con baja proporción, preferentemente hasta aproximadamente el 10 % en peso, de otras partes constituyentes que pueden introducirse mediante condensación, en particular otros agentes formadores de amida tales como por ejemplo α,ω -aminoácidos o anhídridos N-carboxílicos (anhídridos de Leuchs) de aminoácidos.

Además pueden contener las masas moldeables de acuerdo con la invención como componente B una copoliamida parcialmente aromática con la estructura descrita a continuación.

Las copoliamidas B parcialmente aromáticas preferentes contienen del 40 % al 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina. Una baja proporción del ácido tereftálico, preferentemente no más del 10 % en peso de la cantidad total de ácidos dicarboxílicos aromáticos usados puede sustituirse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquéllos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para.

Además de las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina, contienen las copoliamidas parcialmente aromáticas unidades, que se derivan de ϵ -caprolactama y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametildiamina. La proporción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama asciende a hasta el 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, en particular del 25 % al 40 % en peso, mientras que la proporción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametildiamina asciende a hasta el 60 % en peso, preferentemente del 30 % al 60 % en peso y en particular del 35 % al 55 % en peso.

Las copoliamidas pueden contener también tanto unidades de ϵ -caprolactama como también unidades de ácido adípico y hexametildiamina; en este caso asciende la proporción de unidades que están libres de grupos aromáticos preferentemente al menos al 10 % en peso, preferentemente al menos al 20 % en peso. La proporción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama y de ácido adípico y hexametildiamina no está sujeta a este respecto a ninguna limitación especial.

El punto de fusión de las copoliamidas parcialmente aromáticas especialmente adecuadas se encuentra por ejemplo en el intervalo de 260 hasta más de 300 °C, donde este alto punto de fusión está unido también con una alta temperatura de transición vítrea de por regla general más de 75 °C, en particular más de 85 °C. Las copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, hexametildiamina y ϵ -caprolactama presentan con un contenido de aproximadamente el 70 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina, un punto de fusión en el intervalo de 300 °C y una temperatura de transición vítrea superior a 110 °C. Las copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, ácido adípico y hexametildiamina alcanzan ya con un contenido de aproximadamente el 55 % en peso de unidades de ácido tereftálico y hexametildiamina, un punto de fusión de 300 °C y más, donde la temperatura de transición vítrea no se encuentra totalmente tan alta como en las copoliamidas binarias, que contienen ϵ -caprolactama en lugar de ácido adípico o bien ácido adípico/hexametildiamina.

Las copoliamidas parcialmente aromáticas adecuadas pueden prepararse según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 129 195 y EP-A 129 196.

5 De acuerdo con la invención pueden usarse como polímero B además poliamidas amorfas. Basándose en los monómeros ya mencionados se introducen mediante condensación aún monómeros adicionales, dotados con frecuencia de uno o varios grupos laterales que impiden la cristalización. Como resultado se obtiene una poliamida por regla general transparente.

10 De acuerdo con la invención pueden usarse como polímero B además copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC), en particular copolímeros de bloque de estireno-butadieno. Se prefieren copolímeros de bloque, que contienen al menos dos bloques duros S1 y S2 se monómeros aromáticos vinílicos y al menos un bloque blando que se encuentra entremedias de dienos y eventualmente monómeros aromáticos vinílicos, donde la proporción de los bloques duros asciende a más del 40 % en peso, con respecto a todo el copolímero de bloque. Como monómeros aromáticos de vinilo pueden usarse tanto para los bloques duros S1 y S2 como también para los bloques blandos estireno, a-metilestireno, p-metilestireno, etilestireno, terc-butilestireno, viniltolueno o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa estireno.

20 Como dienos para el bloque blando B y/o B/S se usan preferentemente butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadienos o piperileno o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usa 1, 3-butadieno.

El bloque blando se designa como B o, en el caso de que éste se forme de dienos y monómeros aromáticos de vinilo, como B/S.

25 Los copolímeros de bloque preferentes contienen bloques duros S1 y S2 que se encuentran en el exterior con distinta longitud de bloque. El peso molecular de S1 se encuentra preferentemente en el intervalo de 5000 a 30000 g/mol, en particular en el intervalo de 10000 a 20000 g/mol. El peso molecular de S2 asciende preferentemente a más de 35000 g/mol. Los pesos moleculares preferentes de S2 se encuentran en el intervalo de 50000 a 150000 g/mol.

30 Entre los bloques duros S1 y S2 pueden encontrarse también varios bloques blandos. Se prefieren al menos 2 bloques blandos (B/S)₁ y (B/S)₂, preferentemente estadísticos con distintas proporciones de monómeros aromáticos de vinilo y con ello distintas temperaturas de transición vítrea.

35 Los copolímeros de bloque pueden presentar una estructura lineal o una estructura en forma de estrella.

40 Como copolímero de bloque lineal se usa preferentemente uno de la estructura S1-(B/S)₁-(B/S)₂-S2. La proporción molar del monómero aromático de vinilo con respecto al dieno S/B se encuentra en el bloque (B/S)₁ preferentemente por debajo de 0,25 y en el bloque (B/S)₂ preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2.

45 Como copolímeros de bloque en forma de estrella se prefieren aquéllos con una estructura de al menos una rama de estrella de la serie de bloques S1-(B/S) y una rama de estrella de la serie de bloques S2(B/S) o aquéllos con al menos una rama de estrella de la serie de bloques S1-(B/S)-S3 y al menos una rama de estrella de la serie de bloques S2-(B/S)-S3. S3 representa en este caso otro bloque duro constituido por los monómeros aromáticos de vinilo mencionados.

50 Se prefieren especialmente copolímeros de bloque en forma de estrella con estructuras, que presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)₁-(B/S)₂ y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)₁-(B/S)₂ o que presentan al menos una rama de estrella con la serie de bloques S1-(B/S)₁-(B/S)₂-S3 y al menos una rama de estrella con la serie de bloques S2-(B/S)₁-(B/S)₂-S3. La proporción molar de monómero aromático de vinilo con respecto a dieno S/B se encuentra en el bloque externo (B/S)₁ preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 y en el bloque (B/S)₂ preferentemente por debajo de 0,5.

55 Los copolímeros de bloque B se preparan preferentemente mediante polimerización aniónica secuencial. Los SBC mencionados anteriormente se conocen. Su preparación se describe por ejemplo en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, UK, (2003), páginas 502 a 507).

60 Además pueden obtenerse en el comercio los copolímeros de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno (SBC) adecuados por ejemplo también como Styrolux[®] (fabricante Styrolution, Frankfurt).

Aditivos y/o coadyuvantes C

65 La masa moldeable de acuerdo con la invención puede contener eventualmente aditivos y/o coadyuvantes C habituales tales como estabilizadores, agentes retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes tales como

sustancias colorantes y pigmentos, agentes de relleno y de refuerzo en forma de fibra y en forma de polvo, agentes de formación de germen, plastificantes etc., cuya proporción por regla general asciende a no más del 50 % en peso, preferentemente a no más del 40 % en peso.

5 Como ejemplos de agentes retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo haluros de sodio, de potasio y/o de litio, eventualmente en unión con haluros de cobre(I), por ejemplo cloruros, bromuros, yoduros, fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de la masa moldeable termoplástica.

10 Como estabilizadores UV, que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto a la masa moldeable, se mencionan resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas distintos sustituidos.

15 Además como sustancias colorantes pueden añadirse sustancias colorantes orgánicas tales como nigrosina, pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino y negro de humo, así como sustancias de carga y agentes de refuerzo en forma de fibra y en forma polvo. Ejemplos de estos últimos son fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespato. La proporción de las sustancias de carga y colorantes de este tipo asciende en general a hasta el 50 % en peso, preferentemente a hasta el 35 % en peso.

20 Como agentes de formación de germen pueden usarse por ejemplo talco, fluoruro de calcio, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio y nailon 22.

25 Los agentes lubricantes y de desmoldeo, que pueden usarse por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso, son por ejemplo ácidos grasos de cadena larga tales como ácido esteárico o ácido behénico, sus sales (por ejemplo estearato de Ca o de Zn) o ésteres (por ejemplo estearato de estearilo o tetraestearato de pentaeritrol) así como derivados de amida (por ejemplo etilenbisestearilamida). Para el mejor procesamiento pueden añadirse en cantidades de hasta el 0,1 % en peso de agentes anti-apelmazamiento de base mineral a las masas moldeables de acuerdo con la invención. Como ejemplos se mencionan ácido silícico amorfo o cristalino, carbonato de calcio o silicato de aluminio.

30 Como coadyuvantes de procesamiento puede usarse por ejemplo aceite mineral, preferentemente aceite blanco médico, en cantidades de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 2 % en peso.

35 Como ejemplos de plastificantes se mencionan ftalato de dioctilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, aceites de hidrocarburos, N-(n-butyl)bencenosulfonamida y o- y p-toliletilsulfonamida.

40 Para la mejora adicional de la inflamabilidad difícil pueden añadirse todos los agentes ignífugos conocidos para los respectivos termoplásticos, en particular aquéllos a base de compuestos de fósforo o bien el propio fósforo rojo.

La preparación de las masas moldeables de acuerdo con la invención a partir de los componentes a y b (y eventualmente otros polímeros B y aditivos y/o coadyuvantes C puede realizarse según todos los procedimientos conocidos.

45 De acuerdo con una forma de realización preferente contiene (o está constituida) la masa moldeable de acuerdo con la invención (por):

50 del 40 % al 100 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 60 % en peso de polímero B y
del 0 % al 40 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Además se prefiere una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene (o que está constituida por):

55 del 70 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 30 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

60 Además se prefiere mucho una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene (o que está constituida por):

65 del 90 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 10 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Para la preparación de las masas moldeables termoplásticas puede exponerse en particular lo siguiente:

5 Los polímeros de injerto o bien agentes modificadores de la resistencia a los choques b con distribución de tamaño de partícula bimodal se preparan según el procedimiento de la polimerización en emulsión, tal como se ha descrito ya anteriormente. La distribución de tamaño de partícula bimodal se ajusta, tal como se ha descrito ya, mediante medidas adecuadas. A este respecto se prefiere la aglomeración (parcial) mencionada de las partículas de polímero, mediante adición de una dispersión de acción aglomerante de un polímero de éster acrílico. En lugar de esto o en combinación con la aglomeración (parcial) pueden tomarse otras medidas adecuadas, familiares para el experto, para ajustar la distribución de tamaño de partícula bimodal.

10 Además se prefiere la preparación separada y el mezclado posterior de dos o, aún más preferentemente, tres copolímeros de injerto b' y b" o bien b', b" y b" distintos, que se diferencian en su diámetro de partícula promedio. La dispersión obtenida de los polímeros de injerto o bien agentes modificadores de la resistencia a los choques b puede mezclarse o bien directamente con los componentes a) y eventualmente B) y/o C), o ésta puede procesarse previamente. Se prefiere este último modo de procedimiento.

20 El procesamiento de la dispersión de los polímeros de injerto o bien agentes modificadores de la resistencia a los choques b se realiza de manera en sí conocida. Habitualmente se hace precipitar en primer lugar el polímero de injerto b en la dispersión, por ejemplo mediante adición de soluciones salinas de acción precipitante (tal como cloruro de calcio, sulfato de magnesio, alumbre de potasio) o ácidos (tales como ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) o también mediante congelación (coagulación por congelación). La fase acuosa puede separarse de manera habitual, por ejemplo mediante tamizado, filtración, decantación o centrifugación. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen polímeros de injerto o bien agentes modificadores de la resistencia a los choques b humedecidos con agua con un contenido en agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a b, donde el agua residual puede estar por ejemplo tanto adherida al polímero de injerto b exteriormente como también incluida en el mismo.

30 El polímero de injerto b puede secarse adicionalmente después en caso necesario de manera conocida, por ejemplo mediante aire caliente o por medio de un secador de flujo. Igualmente es posible procesar la dispersión mediante secado por pulverización.

Los polímeros de injerto b se mezclan con el polímero a y, siempre que estén contenidos, los otros componentes B y/o C, en un dispositivo de mezclado, donde se produce una mezcla polimérica esencialmente fluida.

35 "Esencialmente fluida" significa que la mezcla polimérica además de la proporción (ablandada) fluida predominante puede contener aún una cierta proporción de partes constituyentes sólidas, por ejemplo sustancias de carga y de refuerzo no fundidas, tales como fibras de vidrio, copos de metal, o también sustancias colorantes (pigmentos) no fundidas etc. "Fluida" significa que la mezcla polimérica es al menos viscosa, por tanto está ablandada al menos en la medida de que tenga propiedades plásticas.

40 Como dispositivos de mezclado se usan aquéllos que se conocen por el experto. Pueden mezclarse los componentes a y b, y - en el caso de estén contenidos - B y/o C por ejemplo mediante extrusión conjunta, amasado o laminado, donde los componentes mencionados anteriormente se han aislado en caso necesario previamente de la solución obtenida durante la polimerización o de la dispersión acuosa.

45 En el caso del mezclado de uno o varios componentes en forma de una dispersión acuosa o bien una solución acuosa o no acuosa, se separa el agua o bien el disolvente a través de una unidad de desgasificación del dispositivo de mezclado, preferentemente una prensa extrusora.

50 Como dispositivos de mezclado para la realización del procedimiento pueden mencionarse por ejemplo amasadoras internas calentadas que trabajan de manera discontinua con o sin pistón, amasadoras que trabajan de manera continua tales como por ejemplo amasadoras internas continuas, amasadoras con husillo con husillos que oscilan de manera axial, amasadora Banbury, además prensas extrusoras así como molinos de cilindro, molinos mezcladores con cilindros calentados y calandria.

55 Preferentemente se usa como dispositivo de mezclado una prensa extrusora. Para la extrusión en fundido son especialmente adecuadas por ejemplo la prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo. Se prefiere una prensa extrusora de doble husillo.

60 En algunos casos, la energía mecánica introducida durante el mezclado mediante el dispositivo de mezclado produce ya una fusión de la mezcla, de modo que no debe calentarse el dispositivo de mezclado. En caso contrario se calienta el dispositivo de mezclado por regla general. La temperatura depende de las propiedades químicas y físicas de los componentes a y b, y - siempre que estén contenidos - B y/o C, y puede seleccionarse de modo que se produzca una mezcla polimérica esencialmente fluida. Por otro lado, la temperatura no debe ser innecesariamente alta para evitar un daño térmico de la mezcla polimérica. La energía mecánica introducida puede ser sin embargo también tan alta que el dispositivo de mezclado deba incluso enfriarse. Habitualmente se hace funcionar el

dispositivo de mezclado a de 160 a 400, preferentemente de 180 a 300 °C.

En una forma de realización preferente se realiza el mezclado del polímero de injerto b con el polímero a y, siempre que estén contenidos, los otros componentes B y/o C, en una prensa extrusora, donde la dispersión del polímero de injerto b se dosifica, sin separación previa del agua de dispersión, directamente en la prensa extrusora. El agua se separa habitualmente a lo largo de la prensa extrusora a través de dispositivos de desgasificación adecuados. Como dispositivos de desgasificación pueden usarse por ejemplo aberturas de desgasificación, que están dotadas de husillos de retención (que impiden la salida de la mezcla polimérica).

En otra forma de realización igualmente preferente se realiza el mezclado de los componentes mencionados anteriormente en una prensa extrusora, donde el polímero de injerto b se separa previamente del agua de dispersión. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen polímeros de injerto b humedecidos con agua con un contenido en agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a b. El agua residual existente puede separarse entonces, tal como se ha descrito anteriormente, a través de dispositivos de desgasificación de la prensa extrusora como vapor. De manera especialmente preferente se separa sin embargo el agua residual en la prensa extrusora no solo como vapor, sino que se separa una parte del agua residual mecánicamente en la prensa extrusora y abandona la prensa extrusora en fase líquida. En este denominado procedimiento de exprimido (documento EP-B 0 993 476, pág. 13-16) se alimentan a la misma prensa extrusora el polímero a y - siempre que existan - los componentes B y/o C, de modo que como producto del procedimiento se extruye la masa moldeable acabada.

La masa moldeable usada de acuerdo con la invención se caracteriza también por que su contenido en monómeros residuales asciende a no más de 2000 ppm, preferentemente a no más de 1000 ppm, de manera especialmente preferente a no más de 500 ppm. Por contenido en monómeros residuales ha de entenderse la proporción de monómeros que no han reaccionado (no se han introducido de manera polimerizada) en la masa moldeable.

Además, la masa moldeable usada de acuerdo con la invención se caracteriza por que su contenido en disolventes tal como por ejemplo de etilbenceno, tolueno etc. asciende a no más de 1000 ppm, preferentemente a no más de 500 ppm, de manera especialmente preferente a no más de 200 ppm.

El bajo contenido en monómeros residuales y en disolventes puede conseguirse debido a que se usan procedimientos habituales para la reducción de monómeros residuales y disolventes de masas fundidas poliméricas, tal como se describe por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg und G. Daumiller, tomo 4 "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag München (1996), pág. 121 a 139. En estos procedimientos se usan aparatos de desgasificación típicos tales como por ejemplo evaporadores parciales, evaporadores planos, desgasificadores de cordón, evaporadores de capa delgada o prensas extrusoras desgasificadoras. Mediante el bajo contenido en monómeros residuales así como contenido en disolventes, la masa moldeable usada de acuerdo con la invención es de bajo olor y es adecuada por tanto de manera excelente para impresoras 3D en el sector de uso doméstico (*home-use*) así como para impresiones 3D usadas industrialmente.

Además, la masa moldeable contiene no más de 500 ppm, preferentemente no más de 400 ppm, de manera especialmente preferente no más de 300 ppm de metales de transición, tales como por ejemplo Fe, Mn y Zn. Las masas moldeables con un contenido bajo de este tipo en metales de transición pueden obtenerse por ejemplo debido a que, en el caso de que se usen iniciadores redox para el inicio de la polimerización de los polímeros contenidos en la masa moldeable, estos iniciadores redox se usan solo en bajas cantidades en combinación con peróxidos. Además debían estar contenidos por tanto en la masa moldeable solo bajas cantidades de minerales (por ejemplo pigmentos) que contienen metales de transición.

Para evitar una fuerte contracción se encuentra el coeficiente de dilatación térmica lineal CLTE de la masa moldeable de acuerdo con la invención preferentemente por debajo de 100×10^{-6} 1/K, de manera especialmente preferente por debajo de 85×10^{-6} 1/K. Un CLTE de este tipo puede ajustarse mediante limitación de la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b hasta del 5 a como máximo el 30 % en peso y/o mediante la adición de aditivos, en particular minerales, preferentemente minerales finamente divididos con un tamaño de partícula promedio de $< 500 \mu\text{m}$, preferentemente $< 100 \mu\text{m}$, en cantidades de hasta el 40 % en peso, en cada caso con respecto a la masa moldeable total.

Ejemplos de minerales (aditivos minerales) adecuados son fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespato.

De acuerdo con una forma de realización especial, la masa moldeable de acuerdo con la invención contiene:

- del 40 % al 100 % en peso de mezcla polimérica A,
 - del 0 % al 60 % en peso de polímero B y
 - del 0 % al 40 % en peso de minerales C,
- en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A, B y C resulta el 100 % en peso.

Se prefiere especialmente una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene:

- 5 del 70 % al 100 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 30 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 30 % en peso de minerales C.

Además se prefiere especialmente una masa moldeable de acuerdo con la invención que contiene:

- 10 del 70 % al 99,9 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 29,9 % en peso de polímero B y
del 0,1 % al 30 % en peso de minerales C.

- 15 En el caso de que en las masas moldeables preferentes mencionadas anteriormente sea la proporción de minerales C inferior al 10 % en peso, en la mezcla polimérica A preferentemente la proporción del polímero asciende a del 70 % al 95 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques asciende a del 5 % al 30 % en peso.

- 20 La viscosidad de la masa moldeable total es con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s, preferentemente no es más alta de 1×10^4 Pa*s, de manera especialmente preferente no es más alta de 1×10^3 Pa*s.

- 25 La velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende en general a más de 6 ml/10 min, preferentemente a más de 8 ml/10 min, de manera especialmente preferente a más de 12 ml/10 min.

- Las masas moldeables mencionadas anteriormente se usan de acuerdo con la invención para la fabricación de objetos tridimensionales de forma predeterminada con ayuda de un dispositivo para la impresión 3D. Otro objeto de la invención es por tanto el uso de las masas moldeables de acuerdo con la invención para la impresión 3D.

- 30 A este respecto pueden usarse dispositivos adecuados para la impresión 3D habituales, en particular impresoras 3D para la aplicación doméstica (*home-use*). Igualmente son adecuadas las impresoras 3D para el sector industrial.

- 35 La construcción del objeto tridimensional se realiza en general de manera controlada por ordenador a partir de la masa moldeable fluida de acuerdo con la invención según medidas y formas predeterminadas (CAD).

Para la fabricación del objeto tridimensional pueden usarse procedimientos habituales de la impresión 3D de acuerdo con el estado de la técnica, tal como se describe por ejemplo en los documentos EP 1015215 B1 y US 2009/0295032 A1.

- 40 Habitualmente se fluidifica en primer lugar la masa moldeable de acuerdo con la invención y se extruye, se aplican varias capas de la masa moldeable sobre una base tal como un soporte o una capa previa de la masa moldeable, y entonces se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación de la masa moldeable.

- 45 Se prefiere el uso de la masa moldeable de acuerdo con la invención en impresoras 3D, que son adecuadas para el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM).

- 50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados 3-dimensionales a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, donde en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento que puede moverse libremente en el plano de fabricación se fluidifica un filamento alimentado de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se extruye la masa moldeable fluidificada y se aplica por capas con ayuda del procedimiento de modelado por deposición fundida y se solidifica, eventualmente mediante enfriamiento. La temperatura de la boquilla asciende en general a de 200 a 270 °C, preferentemente a de 230 a 250 °C, en particular a 240 °C.

- 55 Las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan una proporción de tenacidad/viscosidad optimizada y son adecuadas por tanto de manera excelente para la impresión 3D.

- 60 Otra ventaja para el campo de aplicación doméstico así como también el campo de aplicación industrial es que la masa moldeable tiene bajo olor, dado que ésta presenta solo un bajo contenido en monómeros residuales así como contenido en disolventes.

Ejemplos

- 65 Como polímero a se usaron los siguientes copolímeros:

ES 2 650 265 T3

a1: copolímero de SAN con el 73 % en peso de estireno y el 27 % en peso de acrilonitrilo (= S/AN 73/27), MVR (220 °C/10'): 55 ccm/10 min

a2: copolímero de SAN (S/AN 81/19), MVR (220 °C/10'): 46 ccm/10 min

a3: copolímero de SAN (S/AN 75/25), MVR (220 °C/10'): 10 ccm/10 min

a4: copolímero de SAN (S/AN 65/35), MVR (220 °C/10'): 16 ccm/10 min

a5: copolímero de SAN (S/AN 65/35), MVR (220 °C/10'): 61 ccm/10 min

a6: copolímero de AMSAN (AMS/AN 70/30); MVR (220 °C/10'): 8 ccm/10 min

a7: mezcla de copolímero de SAN a1 y copolímero de AMSAN a6 (proporciones de SAN/AMSAN de acuerdo con la tabla 1 a 3)

El valor de MVR se determinó según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga.

Como agente modificador de la resistencia a los choques b con una distribución de tamaño de partícula trimodal se usó una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''' con distintos diámetros de partícula, donde la proporción de los copolímeros de injerto de ABS b'' y b''' (proporción en peso b'' : b''' = 50 : 50) en la mezcla conjuntamente ascendía al 60 % en peso y la proporción de copolímero de injerto de ABS b' ascendía al 40 % en peso.

Preparación de copolímeros de injerto de ABS b'' y b'''

Se llevan 29 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno (b1'') emulsionado de manera aniónica, preparado usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 111 nm mediante polimerización por simiente por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 305 nm y un contenido en gel del 55 % en peso y 29 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno (b1''') emulsionado de manera aniónica, preparado usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 137 nm mediante polimerización por simiente por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 404 nm y un contenido en gel del 81 % en peso con agua hasta obtener un contenido en sólidos de aprox. el 20 % en peso, tras lo cual se calienta hasta 59 °C y se mezcla con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

Después se dosifican 42 partes en peso de una mezcla constituida por el 73 % en peso de estireno, el 27 % en peso de acrilonitrilo y 0,12 partes en peso de terc-dodecilmercaptano en el intervalo de 6 horas de manera uniforme; de manera paralela a esto se dosifica 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania, disuelta en agua ajustada de manera alcalina) durante un espacio de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 horas se eleva la temperatura de reacción desde 59 °C hasta 80 °C. Tras un tiempo de reacción posterior de dos horas a 80 °C se coagula el látex de injerto (b'' y b''') tras adición de aprox. 1,0 partes en peso de un antioxidante fenólico con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético y tras el lavado con agua se seca el polvo húmedo resultante a 70 °C.

Preparación de copolímero de injerto de ABS b'. Se llevan 50 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica, preparado usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 48 nm mediante polimerización por simiente por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 137 nm y un contenido en gel del 88 % en peso con agua hasta obtener un contenido en sólidos de aprox. el 20 % en peso, tras lo cual se calienta hasta 59 °C y se mezcla con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

Después se dosifican 50 partes en peso de una mezcla constituida por el 73 % en peso de estireno, el 27 % en peso de acrilonitrilo y 0,15 partes en peso de terc-dodecilmercaptano en el intervalo de 6 horas de manera uniforme, de manera paralela a esto se dosifica 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania, disuelta en agua ajustada de manera alcalina) durante un espacio de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 horas se eleva la temperatura de reacción desde 59 °C hasta 80 °C. Tras un tiempo de reacción posterior de dos horas a 80 °C se coagula el látex de injerto tras adición de aprox. 1,0 partes en peso de un antioxidante fenólico con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético y tras el lavado con agua se seca el polvo húmedo resultante a 70 °C.

Preparación de las masas moldeables

Los componentes poliméricos a y b descritos anteriormente se mezclan en las proporciones indicadas en las tablas 1 a 3 con adición de aditivos en una prensa extrusora de doble husillo a de 200 a 250 °C y se procesan para dar una masa moldeable.

ES 2 650 265 T3

Tabla 1: 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS b (con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	1Aa	1Ba	1Ca	1Da	1Ea	1Ga
b (% en peso, con respecto a A)	15	15	15	15	15	15
a1 (% en peso, con respecto a A)	85					40
a2 (% en peso, con respecto a A)		85				
a3 (% en peso, con respecto a A)			85			
a4 (% en peso, con respecto a A)				85		
a5 (% en peso, con respecto a A)					85	
a6 (% en peso, con respecto a A)						45
Irganox 1076 (% en peso, con respecto a toda la masa moldeable)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox PS802 (% en peso, con respecto a toda la masa moldeable)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Las masas moldeables de acuerdo con la invención expuestas en las tablas 1 a 3 están constituidas por el 99,5 % en peso de la mezcla polimérica A (cuyos componentes a y b resultan conjuntamente el 100 % en peso) y el 0,5 % en peso de los aditivos expuestos.

5

Tabla 2: 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS b (con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	2Aa	2Ba	2Da	2Ea	2Ga
B	30	30	30	30	30
a1	70				35
a2		70			
a3					
a4			70		
a5				70	
a6					35
Irganox 1076	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox PS802	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabla 3: 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS b (con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	3Aa	3Ba	3Ea	3Ga
b	45	45	45	45
a1	55			25
a2		55		
a3				
a4				
a5			55	
a6				30
Irganox 1076	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox PS802	0,3	0,3	0,3	0,3

10

A partir de la masa moldeable obtenida se preparan, con ayuda de una prensa extrusora de un solo husillo con bomba de rueda dentada con una boquilla desviada 90 ° hacia abajo con un diámetro de la boquilla de 2 mm en un baño de agua calentado hasta 85 °C con un perfil de temperatura de 210 a 225 °C, filamentos con un diámetro teórico de 1,78 mm. La calidad de los filamentos se sometió a estudio en cuanto a la constancia de dimensión por medio de una cabeza de medición láser de tres ejes para la medición en línea del diámetro y de la ovalidad (tablas 4 a 6).

15

Tabla 4: calidad de filamento de serie de medición 1 (15 % en peso de copolímero de injerto de ABS b, con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	Polímero a (% de MVR/AN)	MVR (cm ³ /10 min)	Diámetro promedio DM (mm)	DM +(mm)	DM -(mm)	Ovalidad (mm)	Observación
1Aa	a1 (55/27)	55	1,780	+0,038	-0,032	0,027	
1Ba	a2 (46/19)	37	1,779	+0,029	-0,029	0,021	
1Ca	a3 (10/25)	9	1,779	+0,036	-0,032	0,018	
1Da	a4 (16/35)	12	1,779	+0,025	-0,027	0,019	
1Ea	a5 (61/35)	43	1,780	+0,032	-0,036	0,026	
1Ga	a1+a6	20	1,781	-0,068	-0,030	0,058	abolladuras

ES 2 650 265 T3

Tabla 5: calidad de filamento de serie de medición 2 (30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	Polímero a (% de MVR/AN)	MVR (cm ³ /10 min)	Diámetro promedio DM (mm)	DM +(mm)	DM-(mm)	Ovalidad (mm)	Observación
2Aa	a1 (55/27)	36	1,780	+0,028	-0,025	0,027	
2Ba	a2 (46/19)	24	1,780	+0,024	-0,019	0,025	
2Da	a4 (16/35)	8	1,779	+0,029	-0,021	0,020	
2Ea	a5 (61/35)	27	1,779	+0,034	-0,025	0,020	
2Ga	a1+a6	15	1,781	+0,035	-0,035	0,029	

Tabla 6: calidad de filamento de serie de medición 3 (45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, con respecto a mezcla polimérica A)

Masa moldeable	Polímero a (% de MVR/AN)	MVR (cm ³ /10 min)	Diámetro promedio DM (mm)	DM +(mm)	DM-(mm)	Ovalidad (mm)
3Aa	a1 (55/27)	22	1,779	+0,031	-0,019	0,016
3Ba	a2 (46/19)	14	1,780	+0,041	-0,051	0,015
3Ea	a5 (61/35)	16	1,780	+0,026	-0,018	0,015
3Ga	a1+a6	8	1,778	+0,023	-0,022	0,017

5 Resultados con respecto al estudio de la calidad de filamento

Se muestra que con las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden obtenerse estabilidades dimensionales muy altas de los filamentos (DM = 1,78 mm +/- 0,04 mm, Ovalidad < 0,03 mm con casi todas las mezclas). Los mejores resultados en cuanto a la constancia de dimensión (DM como máximo +0,031 mm y como máximo -0,022 mm, ovalidad máxima 0,017 mm) se obtienen con muchas mezclas que contienen altas proporciones (45 % en peso de acuerdo con la tabla 3) del agente modificador de la resistencia a los choques (véase la tabla 6).

Ensayos de modelado por deposición fundida para el estudio de la velocidad de extrusión (tablas 7 a 9)

15 A partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención se prepararon 21 filamentos. La velocidad de avance o bien de extrusión máxima se determinó mediante extracción de 50 mm de filamento (diámetro de filamento = 1,75 mm) por medio de una rueda de fricción controlada con un motor paso a paso por una boquilla (diámetro de la boquilla = 0,4 mm) a distintas temperaturas de la boquilla (190 °C a 270 °C) (tablas 7 a 9).

20

Tabla 7

15 % en peso de copolímero de injerto de ABS (con respecto a mezcla polimérica A)						
Temperatura [°C]	Velocidad de extrusión [mm/s]					
	1Aa	1Ba	1Ca	1Da	1Ea	1Ga
190	19,1	28,7	9,6	9,6	38,3	9,6
200	28,7	38,3	38,3	47,9	67,0	28,7
210	86,1	76,6	57,4	67,0	76,6	67,0
220	105,3	105,3	86,1	86,1	105,3	76,6
230	124,4	124,4	95,7	95,7	114,8	95,7
240	134,0	134,0	105,3	105,3	134,0	105,3
250	153,1	143,6	124,4	114,8	153,1	124,4
260	162,7	162,7	134,0	134,0	162,7	134,0
270	181,8	172,3	143,6	143,6	172,3	143,6

Tabla 8

30 % en peso de copolímero de injerto de ABS (con respecto a mezcla polimérica A)					
Temperatura [°C]	Velocidad de extrusión [mm/s]				
	2Aa	2Ba	2Da	2Ea	2Ga
190	47,9	47,9	9,6	19,1	6,4
200	67,0	67,0	19,1	38,3	28,7
210	86,1	76,6	47,9	47,9	38,3
220	95,7	95,7	57,4	67,0	57,4
230	105,3	105,3	67,0	76,6	67,0
240	124,4	114,8	76,6	86,1	76,6
250	143,6	124,4	86,1	105,3	95,7
260	153,1	134,0	105,3	124,4	105,3
270	162,7	143,6	114,8	134,0	114,8

Tabla 9

45 % en peso de copolímero de injerto de ABS (con respecto a mezcla polimérica A)				
Temperatura [°C]	Velocidad de extrusión [mm/s]			
	3Aa	3Ba	3Ea	3Ga
190	38,3	19,1	19,1	9,6
200	57,4	28,7	28,7	19,1
210	76,6	38,3	47,9	38,3
220	95,7	57,4	57,4	57,4
230	105,3	76,6	76,6	67,0
240	114,8	95,7	95,7	76,6
250	124,4	114,8	105,3	86,1
260	143,6	124,4	114,8	105,3
270	153,1	134,0	124,4	114,8

Resultados:

- 5 A una temperatura de la boquilla de 240 °C se consiguen con todas las masas moldeables de acuerdo con la invención altas velocidades de extrusión de al menos 60 mm/s. Los mejores resultados se obtienen con las masas moldeables de acuerdo con la invención que contienen el 15 % en peso de un contenido en copolímero de injerto de ABS y el 85 % en peso de un copolímero de SAN (en cada caso con respecto a la mezcla polimérica A) (tabla 7). A 240 °C se consiguen para todos los filamentos de acuerdo con la invención de este tipo velocidades de extrusión de más de 100 mm/s; con las masas moldeables 1Aa, 1Ba y 1Ea se consiguen incluso velocidades de extrusión de 134 mm/s.

Estudio de la calidad de impresión

- 15 Ensayos de FDM con 21 filamentos de las masas moldeables de acuerdo con la invención

Tabla 10

Impresora 3D	remodelación en Ultimaker 1-Basis
Cortadora	CuraEngine
Interface	Pronterface
Diámetro de la boquilla	0,4 mm
Espesor de pared	600 - 700 µm (anchura del cordón extruido)
Temperatura de la boquilla	240 °C
Lecho de impresión	aluminio + poliimida (Kapton)
Temperatura del lecho de impresión	135 °C
Temperatura del espacio de construcción	aprox. 40 °C a 55 °C
Forma de la muestra	cubo de Bayreuth longitud de borde 50 mm
Espesor de capa	0,25 mm
Modo de procedimiento	espiral
Velocidad de impresión	12,5 mm/s
Ventilador	apagado

- 20 La figura 1 muestra la forma de un cubo de Bayreuth. El cubo de Bayreuth es un cubo hueco con cuatro superficies laterales S, E, N, W sin superficies base.

A partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención se fabricaron cubos de Bayreuth de este tipo con ayuda del procedimiento FDM. Las condiciones de fabricación pueden deducirse de la tabla 10.

- 25 Para la evaluación de la calidad de impresión se determinó la deformación, la estabilidad dimensional, la adherencia de capas o estratos, la superficie de contacto entre las capas, la adherencia al lecho y la extracción de hilos así como las deposiciones de material del o bien en el cuerpo moldeado 3-dimensional (cubo de Bayreuth).

- 30 A este respecto sirvió un control visual (comprobación visual) para la evaluación de la deformación, de la extracción de hilos y de deposiciones de material.

Para la calidad de la calidad de impresión del cubo de Bayreuth obtenido mediante impresión 3D a partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención sirvieron a este respecto los siguientes criterios:

- 35 Estabilidad dimensional en dirección X e Y: desviación < 1,5 % de extracción de hilos/deposición de material: escala de puntuación en cada caso de cero a 1, donde un 1 es bueno (ninguna extracción de hilos o bien ninguna deposición de material) y un cero es malo.

ES 2 650 265 T3

Ensayo de tracción para la adherencia de capas: al menos el 80 % de la resistencia de una barra de tracción moldeada por inyección o prensada

5 Adherencia al lecho: escala de puntuación de cero a 1, es decir 1 (bueno) = ningún desprendimiento del lecho de impresión, cero (malo)

Resultados:

10 Con todas las masas moldeables de acuerdo con la invención se obtuvieron cubos de Bayreuth, que se caracterizan por una buena adherencia de capas, es decir se consigue al menos el 80 % de la resistencia de una barra de tracción moldeada por inyección, y una superficie de contacto grande entre las capas.

15 Una calidad de impresión especialmente buena en cuanto a todos los criterios mencionados anteriormente se obtuvo con masas moldeables de acuerdo con la invención que contienen polímeros a2, a3 y a4; los mejores resultados se obtuvieron con la masa moldeable de acuerdo con la invención 1Da, es decir una masa moldeable que contiene polímero a4 y un copolímero de injerto de ABS b con una proporción del 15 % en peso (con respecto a mezcla polimérica A).

20 Estos cuerpos moldeados impresos a partir de las masas moldeables a2, a3 y a4 se caracterizan por que los criterios extracción de hilos/deposición de material y adherencia al lecho se evaluaron en cada caso con la puntuación 1, la estabilidad dimensional en dirección X e Y es muy buena y muestra una desviación de menos del 1,5 % y el ensayo de tracción para la adherencia de capas muestra que se consigue al menos el 80 % de la resistencia de una barra de tracción moldeada por inyección o prensada.

REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica para la impresión 3D que contiene una mezcla polimérica A de los componentes a y b:

5 a: del 30 % al 95 % en peso al menos de un polímero a con una masa molar promedio Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado de:

10 copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo seleccionados del grupo que está constituido por: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo,

15 b: del 5 % al 70 % en peso al menos de un agente modificador de la resistencia a los choques b, con

b1: del 20-90 % en peso de una base de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

20 b11: del 70 % al 100 % en peso al menos de un dieno conjugado y/o al menos de un acrilato;
b12: del 0 % al 30 % en peso al menos de otro comonomero seleccionado de:

estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);

25 b13: del 0 % al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales, reticuladores, que, en el caso de que el componente b11 sea acrilato, deben estar contenidos en cantidades de al menos el 0,1 % en peso,

30 b2: del 10 % al 80 % en peso de una capa de injerto de uno o varios monómeros, que está constituida por:

b21: del 65 % al 95 % en peso, preferentemente del 70 % al 90 % en peso, en particular del 72,5 % al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 75 % al 85 % en peso al menos de un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno;

35 b22) del 5 % al 35 % en peso, preferentemente del 10 % al 30 % en peso, en particular del 15 % al 27,5 % en peso, con frecuencia de manera especialmente preferente del 15 % al 25 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo,

b23) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso al menos de otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

40 donde la suma de a y b resulta el 100 % en peso,

caracterizada por que la viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la masa moldeable con velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es más alta de 1×10^5 Pa*s y la velocidad volumétrica de fusión (MVR, medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

45 2. Masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** adicionalmente están contenidos al menos otro polímero B, seleccionado de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres y copolímeros de bloque de estireno-butadieno, y/o aditivos y/o coadyuvantes C habituales.

50 3. Masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** al menos la mitad de los polímeros contenidos en la masa moldeable son polímeros amorfos.

4. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene:

55 del 40 % al 100 % en peso de mezcla polimérica A,
del 0 % al 60 % en peso de polímero B y
del 0 % al 40 % en peso de minerales C,
en cada caso con respecto a toda la masa moldeable, y donde la suma de A; B y C resulta el 100 % en peso.

60 5. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el tamaño de partícula del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende al menos a 50 nm y como máximo a 10 μ m.

65 6. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el polímero a es un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) constituido por del 18 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y del 82 % al 65 % en peso de estireno.

7. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el agente modificador de la resistencia a los choques b presenta distribuciones de tamaño de partícula bi-, tri- o multimodales.
8. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el agente modificador de la resistencia a los choques b es un agente modificador de la resistencia a los choques ABS b con
- 5 b1: del 40 % al 90 % en peso de una base de injerto que está constituida por:
- b11: del 70 % al 100 % en peso, preferentemente del 90 % al 100 % en peso de butadieno,
- 10 b12: del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de estireno y
- b2: del 10 % al 60 % en peso de una capa de injerto que está constituida por:
- b21: del 65 % al 95 % en peso de estireno;
- 15 b22: del 5 % al 35 % en peso de acrilonitrilo y
- b23: del 0 % al 30 % en peso de MMA.
9. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el agente modificador de la resistencia a los choques b presenta una distribución de tamaño de partícula trimodal y es una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', donde la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm.
- 20 10. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 75 % al 95 % en peso, preferentemente a del 80 % al 90 % en peso, y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 5 % al 25 % en peso, preferentemente a del 10 % al 20 % en peso.
- 25 11. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 65 % al 95 % en peso, preferentemente a del 70 % al 90 % en peso, de manera especialmente preferente a del 75 % al 90 % en peso, y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 5 % al 35 % en peso, preferentemente a del 10 % al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente a del 10 % al 25 % en peso.
- 30 12. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** en la mezcla polimérica A la proporción del polímero a asciende a del 30 % al 60 % en peso, preferentemente a del 40 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 60 % en peso y la proporción del agente modificador de la resistencia a los choques b asciende a del 40 % al 70 % en peso, preferentemente a del 40 % al 60 % en peso, de manera muy especialmente preferente a del 40 % al 50 % en peso.
- 35 13. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada por que** el coeficiente de dilatación térmica lineal CLTE es inferior a $100 \times 10^{-6} 1/K$.
- 40 14. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada por que** el contenido en monómeros residuales asciende a no más de 2000 ppm.
15. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada por que** el contenido en disolventes asciende a no más de 1000 ppm.
- 50 16. Masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada por que** el contenido en metales de transición asciende a no más de 500 ppm.
17. Uso de la masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la impresión 3D.
- 55 18. Uso de la masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 12 para la fabricación de filamentos para la impresión 3D.
19. Uso de la masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 en impresoras 3D para la aplicación doméstica.
- 60 20. Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados 3-dimensionales a partir de la masa moldeable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 mediante modelado por deposición fundida, donde en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento que puede moverse libremente en el plano de fabricación se fluidifica un filamento alimentado de la masa moldeable, se extruye la masa moldeable fluidificada y se aplica por capas y se solidifica.
- 65

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado por que** se funden filamentos fabricados a partir de la masa moldeable de acuerdo con la reivindicación 10 en una impresora 3D con un diámetro de boquilla de calentamiento de 0,3 a 0,8 mm a una temperatura de la boquilla de 200 a 270 °C y la masa moldeable fundida se extruye con una velocidad de extrusión de 60 a 180 mm/s, preferentemente 80 a 160 mm/s.

5 22. Procedimiento para la determinación de la calidad de impresión de un cuerpo moldeado 3-dimensional fabricado según la reivindicación 20, **caracterizado por que** la proporción de la anchura del cordón extruido con respecto a la longitud de borde mínima o de la anchura del cordón extruido con respecto al diámetro mínimo del cuerpo moldeado 3-dimensional asciende a al menos 1:20, preferentemente a al menos 1:50, de manera especialmente preferente a

10 al menos 1:100, de manera muy especialmente preferente a 1:250.

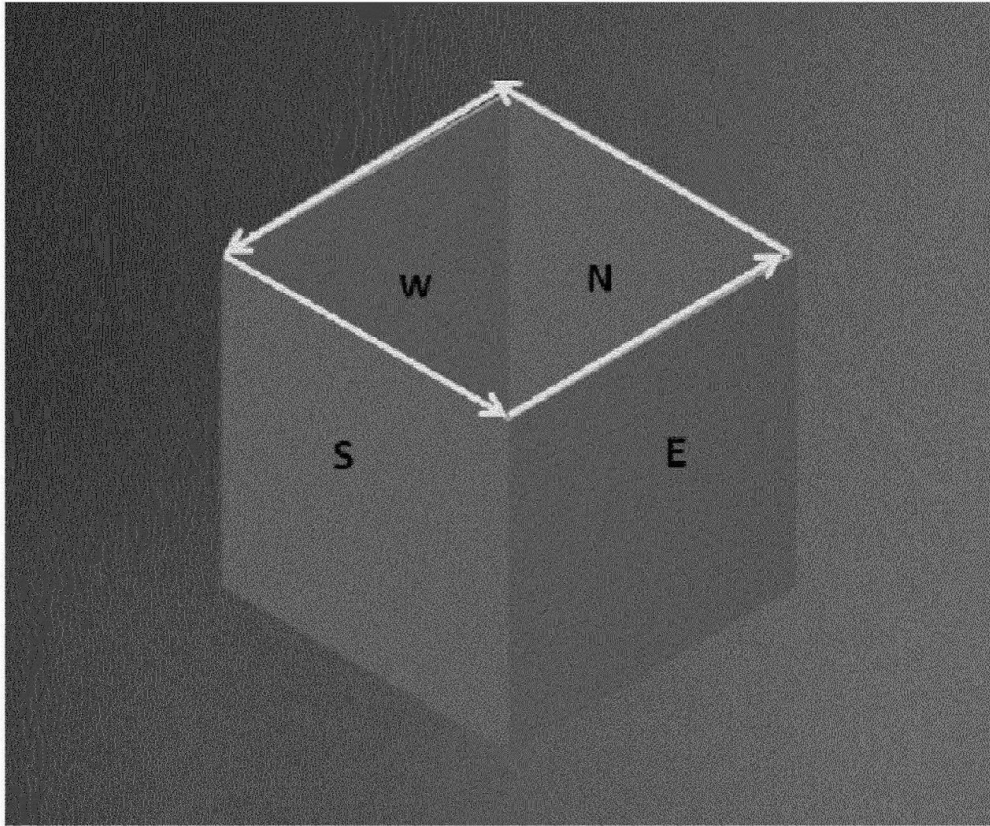


Fig. 1