

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 490**

51 Int. Cl.:

C08F 265/04 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/EP2015/057168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150450**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15714472 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3126418**

54 Título: **Procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas mejoradas mecánicamente**

30 Prioridad:

02.04.2014 EP 14163188

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

12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOPPING, JORDAN;
BÖCKMANN, PHILIPP;
NIESSNER, NORBERT y
BEHRING, LYDIA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 658 490 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas mejoradas mecánicamente

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas, en particular de masas de moldeo basadas en copolímeros de estireno. Mediante un desarrollo de proceso optimizado pueden obtenerse a través de la adición de materia prima masas de moldeo termoplásticas mejoradas mecánicamente. Éstas contienen al menos una matriz de copolímero (por ejemplo, copolímero SAN) y al menos un polímero de injerto basado en un caucho de acrilato. La invención se refiere también a piezas moldeadas
10 termoplásticas, así como a su uso. El desarrollo de proceso optimizado da como resultado masas de moldeo termoplásticas con resiliencia mejorada.

La producción de compuestos con contenido de una matriz de copolímero y polímeros de núcleo-cubierta injertados mediante compuestos polifuncionales se describe en el documento US 4,876,313. La polimerización en emulsión
15 mediante el uso de reticulantes conduce a cauchos de injerto, los cuales se adhieren entre sí de manera duradera tanto en solución acuosa como también no acuosa. Los reticulantes pueden ser cíclicos o no cíclicos. Como un reticulante no cíclico preferente se menciona el alquil(met)acrilato (AMA), el cual se usa en una cantidad de 1 a 10 % en peso en la producción de las masas de moldeo.

20 Los copolímeros de emulsión de múltiples fases, resistentes al impacto, del tipo ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) tienen un perfil de propiedades equilibrado cuando la fase blanda de acrolester, basándose por ejemplo en el monómero acrilato de butilo, contiene un reticulante. El documento EP-A 0535456 describe una masa de moldeo termoplástica con resistencia al impacto mejorada, conteniendo un copolímero de estireno/acrilonitrilo y un copolímero de injerto de varias capas, estando reticulados el núcleo y la primera cubierta de injerto con de 0,1 a 10
25 % en peso de un reticulante cíclico, en particular acrilato de dicitlopentadienilo (DCPA).

La producción de masas de moldeo con dispersión de luz reducida se describe en el documento US 2011/ 0275763. En este caso se producen masas de moldeo de copolímero de estireno-acrilonitrilo con al menos un caucho acrílico. El compuesto termoplástico está estructurado a partir de un componente duro (matriz) y al menos dos copolímeros de injerto diferentes (componentes de caucho). Los compuestos según el documento US 2011/0275762 presentan una buena resiliencia y a menudo ningún llamado "efecto arcoíris". El documento DE 198 02 110 A1 describe en el ejemplo V1 la producción de un polímero ASA, produciéndose la adición de las materias primas para la base de injerto a través de dos segmentos temporales. No obstante, en el documento DE 198 02 110 A1 no se divulgan ni copolímeros de injerto con un tamaño de partícula medio de 50 – 550 nm, ni se enseñan compuestos que contengan
30 ≥ 55 % en peso de un copolímero A (por ejemplo, SAN). Para las masas de moldeo hay múltiples usos. De esta manera, los muebles para zonas exteriores y componentes para el sector de la construcción o de los vehículos de motor han de hacer frente a requisitos particularmente exigentes. Las propiedades mecánicas de las masas de moldeo ASA termoplásticas conocidas en el estado de la técnica en parte no pueden cumplir con estos requisitos.

40 Una tarea de esta invención es la obtención de masas de moldeo ASA termoplásticas mejoradas mediante una optimización de proceso en la producción de las masas de moldeo. Esta mejora puede lograrse mediante una adición de materias primas precisa.

La presente invención se refiere en particular a un procedimiento para la producción de masas de moldeo
45 termoplásticas conteniendo (o consistiendo en):

a) de 55 a 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de al menos un monómero vinil aromático A1, así como a partir de al menos un monómero α, β -insaturado A2;

50 b) de 15 a 45 % en peso de al menos un copolímero de injerto B con un tamaño de partículas medio de 50 a 550 nm, estructurado a partir de (referido a B):

60 a 80 % en peso de al menos una base de injerto tipo caucho B1, consistente en:

55 B11: de 80 a 99 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C2-C8,
B12: de 0,5 a 2,5 % en peso del reticulante cíclico acrilato de dicitlopentadienilo,
B13: de 0 a 2,0 % en peso de otro reticulante no cíclico, con al menos dos grupos funcionales,
B14: de 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;

60 20 a 40 % en peso de al menos una cubierta de injerto B2, consistente en:

B21: de 60 a 75 % en peso de un estireno eventualmente substituido,
B22: de 25 a 40 % en peso de acrilonitrilo,
B23: de 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;

65

c) de 0 a 10 % en peso de otros materiales auxiliares y/o aditivos C;

dando como resultado la suma de los componentes A hasta C un 100 % en peso de la masa de moldeo, encontrándose el tiempo de reacción de la polimerización para la producción de la base de injerto B1 en un intervalo de 2 a 5 horas y produciéndose la adición de las materias primas (en particular monómeros) a través de al menos dos segmentos temporales.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de masas de moldeo ASA termoplásticas conteniendo (o consistiendo en):

a) de 55 a 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de monómero de estireno A1, así como a partir de monómero de acrilonitrilo A2;

b) de 15 a 45 % en peso de al menos un copolímero de injerto B con un tamaño de partículas medio de 50 a 550 nm, estructurado a partir de (referido a B):

60 a 80 % en peso de al menos una base de injerto tipo caucho B1, consistente en:

B11: de 80 a 99 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C2-C4,

B12: de 0,5 a 2,5 % en peso del reticulante cíclico acrilato de dicitopentadienilo,

B13: de 0 a 2,0 % en peso de otro reticulante no cíclico, con al menos dos grupos funcionales,

20 a 40 % en peso de al menos una cubierta de injerto B2, consistente en:

B21: de 60 a 75 % en peso de estireno,

B22: de 25 a 40 % en peso de acrilonitrilo,

c) de 0,5 a 5 % en peso de otros materiales auxiliares y/o aditivos C;

dando como resultado la suma de los componentes A hasta C un 100 % en peso de la masa de moldeo, encontrándose el tiempo de reacción de la polimerización para la producción de la base de injerto B1 en un intervalo de 2 a 5 horas y produciéndose la adición de las materias primas (en particular monómeros) a través de al menos dos segmentos temporales.

En el caso del procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas, los componentes A hasta C pueden mezclarse según procedimientos habituales. El tipo y el modo de la producción de los copolímeros de injerto B son sin embargo particularmente importantes. A menudo se usan en el procedimiento para la producción de masas de moldeo termoplásticas al menos un reticulante B12 y al menos un reticulante B13.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA), en cuyo caso para la producción de la base de injerto B1 se produce una polimerización iniciada por radicales en emulsión y la adición de las materias primas (monómeros) B11 y B12 se produce a través de al menos dos segmentos temporales.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA), produciéndose para la producción de la base de injerto B1 los siguientes pasos:

a) iniciación de la polimerización de B11 (acrilato de alquilo de C2-C8) en presencia del reticulante cíclico (B12),

b) emulsionar la mezcla de a)

c) reacción de la base de injerto B1 con al menos una cubierta de injerto B2,

d) polimerización posterior de la mezcla de c) y eventualmente filtración.

Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA), en cuyo caso se hacen reaccionar de un 40 a un 95 % en peso del componente (B11) (acrilato de alquilo de C2-C8) mediante un iniciador, y a continuación se añade el restante 5 a 60 % en peso del componente (B11) y del reticulante cíclico (B12). El reticulante cíclico (B12) se usa por ejemplo en una cantidad de 0,5 a 2,5 % en peso, a menudo de 1,2 a 2,0 % en peso, referido a la cantidad del acrilato de alquilo (por ejemplo, nBA).

Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA), produciéndose la adición de una masa de monómeros de B11 y B12 para la producción de B1 en al menos tres segmentos temporales. Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica, encontrándose el espacio temporal para cada una de las adiciones de segmento en un intervalo de 20 a 60 minutos, en particular de 20 a 40 minutos. Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica, en cuyo caso se usa como componente B12 acrilato de dicitopentadienilo (DCPA) en una cantidad de 1 a 2 % en peso, referido al componente B1, como reticulante. Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa de

moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA), en cuyo caso el componente A es un copolímero de estireno (A11) y de acrilonitrilo (A12), el cual presenta un peso molecular M_w en el intervalo de 20.000 a 300.000 g/Mol, a menudo de 50.000 a 250.000 g/Mol. La invención se refiere también a una masa de moldeo termoplástica, en particular masa de moldeo ASA, producida según un procedimiento como se ha descrito arriba.

5 Es también objeto de la invención el uso de la masa de moldeo termoplástica (en particular masa de moldeo ASA) obtenida mediante un procedimiento, para la producción de cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos. Son también objeto de la invención cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos, los cuales se producen a partir de una masa de moldeo obtenida mediante un procedimiento como se ha descrito.

10 En una forma de realización de la invención la base de injerto B1 de la masa de moldeo termoplástica citada anteriormente se produce mediante la adición de un reticulante cíclico, preferentemente acrilato de dicitopentadienilo (DCPA).

15 Es también objeto de la invención el uso del compuesto termoplástico producido mediante el procedimiento optimizado para la producción de cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos para usos exteriores.

La invención se refiere de igual manera a cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos, los cuales contienen un compuesto termoplástico como se ha descrito arriba, o que consisten en este compuesto. Mediante la adición precisa de una cantidad determinada de reticulante y la adición precisa de materia prima en la producción de copolímeros ASA pueden realizarse además de buenas propiedades mecánicas, un brillo mejorado, así como un valor de amarilleamiento bueno, también en caso de una larga exposición a la intemperie, lo cual es ventajoso en particular para usos exteriores, por ejemplo, en el caso de piezas de vehículos de motor.

25 Componente A

Según la invención puede usarse copolímero A (componente A) en la masa de moldeo en una cantidad de 55 a 85 % en peso, preferentemente de 65 a 80 % en peso, referido a la masa de moldeo termoplástica.

30 El componente A es conocido por el experto y puede producirse mediante procedimientos habituales, por ejemplo, mediante polimerización por radicales. Como componente A pueden usarse copolímeros de estireno, en particular SAN u otros copolímeros de estireno libres de caucho. Son ejemplos de componente A matrices de copolímero habituales como por ejemplo copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) producidos mediante polimerización en masa, polimerización en emulsión o en disolvente. Son también adecuadas mezclas de matrices, por ejemplo las que se describen en *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (editorial VCH-Verlag, quinta edición, 1992, p. 633 y siguientes).

40 Según la invención el componente A se estructura a partir de 60 a 70 % en peso, preferentemente de 65 a 70 % en peso en el componente A1 (monómero A1) y de 30 a 40 % en peso, preferentemente de 30 a 35 % en peso en el componente A2, referido al peso total del componente A. La proporción de estireno : acrilonitrilo del componente A es por ejemplo de 75 : 25. En otra forma de realización preferente la proporción de estireno : acrilonitrilo del componente A es 73 : 27.

45 Los monómeros del componente A1 pueden ser monómeros vinilaromáticos, por ejemplo, estireno y derivados de estireno como α -metilestireno y esteroides alquilados en núcleo, como p-metilestireno y/o terc-butilestireno. De manera particularmente preferente se usa estireno y α -metilestireno.

50 Como monómeros del componente A2 (monómero A2) se usan componentes α,β -insaturados, de manera preferente acrilonitrilo y/o metacrilnitrilo, se prefiere acrilonitrilo.

En otra forma de realización de la invención se produce una masa de moldeo, la cual contiene uno o varios copolímeros de estireno A (copolímero A), estando estructurado este copolímero de estireno A a partir de dos o tres monómeros del grupo estireno, acrilonitrilo y/o α -metilestireno.

55 El copolímero de estireno A se produce preferentemente a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o α -metilestireno mediante polimerización en masa o en presencia de uno o de varios disolventes. Se prefieren en este caso copolímeros A con masas molares M_w de 15.000 a 500.000 g/Mol, preferentemente de 20.000 a 300.000 g/mol, de manera particularmente preferente de 30.000 a 250.000 g/Mol, pudiendo determinarse las masas molares por ejemplo mediante dispersión de luz en tetrahidrofurano (GPC con detección UV).

60 La producción del componente A se lleva a cabo preferentemente mediante polimerización en substancia, polimerización en emulsión o polimerización en solución. De manera particularmente preferente la polimerización se lleva a cabo en de 0 a 20 % en peso de disolventes aromáticos, como tolueno, xileno o etilbenceno. Más detalles de la producción del componente A se desprenden también del manual de materiales plásticos (Vieweg-Daumiller, volumen V Polystyrol, editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 124, línea 12 y siguientes).

65

Componente B

El componente B (polímero de injerto B) se usa en la masa de moldeo en cantidades de 15 a 45 % en peso, preferentemente de 20 a 35 % en peso. El componente B es (al menos) un copolímero de injerto y contiene una base de injerto B1 y al menos una cubierta de injerto B2.

La base de injerto B1 se usa en el componente B en cantidades de 50 a 90 % en peso, preferentemente de 60 a 80 % en peso, de manera particularmente preferente en cantidades de 62 a 78 % en peso.

Como monómeros (B11) para la producción de la base de injerto tipo caucho (base de injerto) B1 se tienen en consideración en particular alquilester del ácido (met)acrílico con un radial alquilo de cadena recta o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren alquilesteres del ácido acrílico con un radial alquilo de cadena recta o ramificado con preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, de manera particularmente preferente 2 a 4 átomos de carbono, en particular n-butilester de ácido acrílico. Los alquilesteres de ácido (met)acrílico pueden usarse en la producción de la base de injerto B1 solos o como mezcla.

La base de injerto tipo caucho contiene además de ello a menudo como componente al menos un reticulante cíclico (B12) y eventualmente un reticulante no cíclico (B13). Se usan por ejemplo, de 0,5 a 2,5 % en peso del éster de ácido acrílico del triclododecenil-alcohol (acrilato de dicitlopentadienilo DCPA) y de 0 a 2,0 % en peso de metacrilato de alilo.

Además de ello, la base de injerto tipo caucho B1 puede contener hasta un 18 % en peso de otros monómeros copolimerizables (B14). A menudo no hay presencia sin embargo de reticulantes adicionales (B14). Como monómeros (B14) adecuados se tienen en consideración por ejemplo divinilbenceno, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilcianurato y/o dialilftalato.

La cubierta de injerto B1 se usa en el componente B en cantidades de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso, de manera particularmente preferente en cantidades de 38 a 22 % en peso.

Para la producción de la al menos una cubierta de injerto B2 son monómeros B21 adecuados, monómeros vinilaromáticos como estireno y/o derivados de estireno, por ejemplo alquilestireno, preferentemente α -metilestireno, y esteroides alquilados en núcleo, como p-metilestireno y/o terc-butilestireno. De manera preferente se usa estireno. Los monómeros B21 se usan por ejemplo en cantidades de 55 a 80 % en peso, preferentemente de 60 a 75 % en peso, de manera particularmente preferente de 58 a 73 % en peso, referido a la cubierta de injerto B2.

Un ejemplo de un monómero (B22) polar, copolimerizable, insaturado para la cubierta de injerto B2 es el acrilonitrilo, pero también puede usarse metacrilonitrilo. Los monómeros 22 se usan por ejemplo en cantidades de 20 a 45 % en peso, preferentemente de 25 a 40 % en peso, en particular preferentemente de 27 a 38 % en peso, referido a la cubierta de injerto B2.

Como otros monómeros (B23) copolimerizables posibles pueden usarse por ejemplo los siguientes compuestos:

ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, metilmetacrilato, etilmetacrilato, fenilmaleimida, amida acrílica y vinilmetiléter.

(B23) es preferentemente metilmetacrilato y/o anhídrido maleico. Los monómeros 23 se usan por ejemplo en cantidades de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0 a 9 % en peso, de manera particularmente preferente de 0 a 7 % en peso, referido a la cubierta de injerto B2.

La producción de copolímeros de injerto a partir de una base de injerto B1 tipo caucho elastomérica y una cubierta de injerto B2 es conocida en general (documentos DE 4006643 A1, página 2, línea 65 hasta página 3, línea 43; DE 4131729 A1, página 3, línea 12 hasta página 4, línea 49). La producción de copolímeros de injerto B de partícula gruesa puede producirse mediante injerto en dos niveles (documentos DE-A 3227555, componente B: página 8, línea 14 hasta página 10, línea 5 y DE-A 3149358, página 8, línea 14 hasta página 10, línea 5).

Para la producción de los copolímeros de injerto B se produce en general en primer lugar el polímero de éster de ácido acrílico B1 tipo caucho que sirve como base de injerto, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en cuanto que se polimerizan por ejemplo acrilato de alquilo (B11) y el reticulante (B12) y eventualmente (B13) y/o (B14) por ejemplo en emulsión acuosa de manera conocida en sí a temperaturas de entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 50 y 80 °C, a menudo entre 55 a 70 °C.

Sobre este caucho de éster de ácido poliacrílico que resulta puede injertarse una mezcla de monómeros vinilaromáticos (B21) con un monómero (B22) polar, copolimerizable, insaturado, así como eventualmente otros monómeros (B23), llevándose a cabo la copolimerización de injerto preferentemente en emulsión acuosa.

En una realización preferente se usa para la producción de copolímeros de injerto B de 1,2 a 2,0 % en peso de DCPA, referido a la base de injerto (base de injerto B1). Es particularmente preferente una cantidad de DCPA en el intervalo de 1,3 a 1,7 % en peso.

5 La adición de la mezcla de monómeros para la producción de la base de injerto B1 puede producirse en uno o habitualmente varios pasos. En una realización preferente la adición de la mezcla de monómeros se produce en al menos 3 pasos (segmentos temporales). En un primer segmento se añaden de 1 a 50 % en peso de la mezcla de monómeros de B1.

10 En caso de un tiempo de entrada total de la mezcla de monómeros para la producción de B1, de 2 a 4 horas, preferentemente de 2 horas 30 minutos a 3 horas 30 minutos, la duración de segmento es de 10 a 60 minutos, preferentemente de 25 a 45 minutos. La duración de segmento puede además de ello variarse en principio también dentro del tiempo de entrada. Los modos de funcionamiento pueden diferenciarse igualmente en una adición de cantidad diferente.

15 En la producción de la base de injerto B1 del copolímero de injerto B, el componente B11, preferentemente acrilato de alquilo de C2-C8, puede disponerse de una vez con el reticulante o de 40 a 99 % en peso del componente del componente B11, de manera preferente de 60 a 95 % en peso. Si se dispone el componente B11 puede añadirse una mezcla de los componentes restantes para la producción de B1. De manera preferente se añaden los componentes restantes en segmentos temporales individuales. Los componentes de la cubierta de injerto B2 se añaden preferentemente por separado, con un tiempo de entrada de 2 a 4 horas.

25 El proceso de producción según la invención del copolímero de injerto B puede conducir, dependiendo del modo de realización del procedimiento, tanto a copolímeros de injerto de partículas pequeñas como también de partículas grandes.

Componente C

30 Los compuestos pueden contener agentes de adición C, en particular materiales auxiliares y aditivos. En la polimerización pueden usarse los materiales auxiliares habituales en cantidades de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0 a 8 % en peso, a menudo de 0,5 a 5 % en peso, referido a la masa de moldeo termoplástica.

35 Pueden mencionarse por ejemplo emulsionantes, iniciadores de polimerización, sustancias tampón, reguladores de peso molecular, plastificantes, agentes de protección antiestática, materiales de relleno, agentes de protección contra la luz, lubricantes, agentes propulsores, agentes de adhesión, eventualmente otros materiales plásticos termoplásticos compatibles, materiales de relleno, sustancias tensioactivas, sustancias ignífugas, colorantes y pigmentos, estabilizantes frente a la oxidación, hidrólisis, luz (UV), calor o decoloración y/o materiales de refuerzo.

40 Como emulsionantes pueden usarse sales alcalinas de ácidos alquilo o alquilsufónicos, alquilsulfatos, sulfonatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos más elevados con 10 a 30 átomos de carbono, o jabón de resina. Como iniciadores de polimerización pueden usarse por ejemplo persulfatos habituales, por ejemplo, persulfato de sodio o sistemas redox conocidos.

45 Como sustancias tampón, mediante las cuales se ajustan valores de pH de preferentemente 6 a 9, se tienen en consideración por ejemplo bicarbonato de sodio y/o pirofosfato de sodio, y como reguladores del peso molecular, por ejemplo mercaptanos, terpineoles y/o o-metilestireno dimérico. Los reguladores de peso molecular se usan eventualmente en una cantidad de 0 a 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.

50 También pueden usarse aditivos por ejemplo de 0 a 10 % en peso. Como agentes de protección contra la luz pueden usarse todos los agentes de protección contra la luz habituales, por ejemplo compuestos basados en benzofenona, benzotriazol, ácido cinámico, fosfitos orgánicos y fosfonitos, así como aminas estéricamente impedidas.

55 Los lubricantes pueden ser por ejemplo hidrocarburos como aceites, parafinas, ceras PE, ceras PP, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carbónicos como ácidos grasos, ácido montánico o cera PE oxidada, amidas de ácido carbónico, así como éster de ácido carbónico, por ejemplo, con los alcoholes, etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritrito y ácidos carbónicos de cadena larga como componente ácido.

60 Como estabilizadores pueden usarse antioxidantes habituales, por ejemplo, antioxidantes fenólicos, por ejemplo, monofenoles alquilados, éster y/o amida del ácido propiónico b-(3,5—butilo diterciario-4-hidroxifenil) y/o benzotriazoles. A modo de ejemplo se mencionan antioxidantes en los documentos EP-A 698637 y EP-A 669367. En concreto pueden mencionarse como antioxidantes fenólicos 2,6-butilo diterciario-4-metilfenol, propionato de pentaeritritol Tetrakis-[3-(3,5-butilo diterciario-4-hidroxifenil) y hexametilendiamina N,N'-di-(3,5- butilo diterciario-4-hidroxifenil-propionilo). Los estabilizadores mencionados pueden usarse individualmente o como compuesto.

65

Como materiales plásticos termoplásticos compatibles adicionales se tienen en consideración por ejemplo poliéster (polietilentereftalato, polibutilentereftalato), PMMA, policarbonato, poliamida, polioximetileno, poliestireno, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo.

- 5 Estos materiales auxiliares y/o aditivos pueden usarse tanto ya durante la producción del componente A termoplástico, como también añadirse al componente A y/o B durante la producción del compuesto.

10 Para la producción del compuesto termoplástico según la invención se incorporan los polímeros de injerto B en forma de partícula que se han descrito anteriormente, en el copolímero A. La incorporación puede producirse por ejemplo debido a que el polímero o los polímeros de injerto en forma de partículas se aíslan de la emulsión mediante la adición de un electrolito y a continuación, eventualmente tras secado, mediante una extrusión conjunta, amasado o laminado se mezcla con el componente duro. Durante la producción de esta mezcla pueden añadirse también los agentes auxiliares y aditivos que se han descrito anteriormente.

- 15 Son objeto de la invención la producción de los compuestos de copolímero termoplásticos mediante la mezcla de los componentes mencionados anteriormente y los usos de las piezas moldeadas fabricadas a partir de las mezclas de polímeros según la invención para usos exteriores.

20 Otro objeto de la invención son piezas moldeadas producidas mediante el proceso de producción relativo a los compuestos de polímero según la invención. Los compuestos poliméricos según la invención pueden procesarse por ejemplo en forma de pellets o granulado, o mediante procedimientos conocidos en general, por ejemplo, mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado o calandrado dando lugar a piezas moldeadas de todo tipo, como revestimientos de cable, láminas, tubos flexibles, fibras, perfiles, cubiertas de zapato, suelas de zapato, piezas moldeadas técnicas (como piezas de vehículos de motor); artículos de uso, muebles para interior y exterior, revestimientos, fuelles y/o fichas de identificación para animales.

30 Las masas de moldeo termoplásticas obtenidas a partir del proceso de producción según la invención se caracterizan en particular por propiedades mecánicas mejoradas (como resiliencia) en las piezas moldeadas. Las masas moldeadas termoplásticas obtenidas a través del procedimiento de producción optimizado se usan por lo tanto en particular en la producción de cuerpos moldeados, piezas moldeadas, láminas y fibras, usándose por ejemplo las piezas moldeadas en el sector de la construcción o como componentes de vehículos de motor. Las ventajas de las propiedades mecánicas mejoradas han de representarse mediante los siguientes ejemplos.

35 La invención se explica con mayor detalle mediante los ejemplos y las reivindicaciones.

Métodos:

40 Para la determinación del índice de hinchamiento y del contenido de gel se mezclaron 7 g de dispersión y 7 g de agua y la película resultante se secó durante la noche en el armario de secado a aproximadamente 700 milibares y 70 °C bajo flujo de nitrógeno. A continuación se mezclaron 2 g de película polimérica con 40 ml de tolueno. Después de haberse hinchado la película durante la noche, se eliminó el tolueno. La película hinchada se pesó y se secó entonces durante la noche en vacío. La película secada se pesó y se calcularon el contenido de gel y el índice de hinchamiento.

45 Para la separación de las partes solubles se mezclaron 2,5 g con 500 ml de acetona y se dejaron hinchar durante dos días. La suspensión se filtró a través de tierra de diatomeas, se lavó con acetona y se secó. El filtrado se separó en vacío.

50 El contenido de material sólido se determinó con el dispositivo comercial "*Halogen Moisture Analyzer*" (HR73 de la empresa METTLER TOLEDO).

55 Las muestras de caucho (copolímeros de injerto) para la GPC y la GPEC se filtraron durante la noche en THF y se filtraron antes de la medición. La GPC se lleva a cabo según el principio de exclusión por tamaño. En un sistema de columnas con una columna previa y dos de separación se iniciaron 100 µl. Como agente de elución se usó THF; la velocidad de flujo fue de 1 ml/min a 35 °C. Como detectores se usaron un detector UV y un refractómetro diferencial (DRI).

60 En la GPEC se trabaja según el principio de la cromatografía de precipitación. Con una mezcla de acetonitrilo y THF en composición variable como agente de elución se produjo un gradiente medio de solución. A 80 °C y una velocidad de flujo de 5 ml/min se iniciaron 20 µl. Como detector se usó un "*Evaporative Light Scattering Detector*" (Varian ELSD 2100) comercial.

65 Para la producción de las mezclas de los componentes se mezclaron estrechamente los correspondientes componentes en un extrusor comercial (extrusor de tornillo sinfín doble ZSK 30 de la empresa Werner & Pfleiderer) a una temperatura de 240 °C.

ES 2 658 490 T3

Resiliencia Charpy [kJ/m^2]:

5 La resiliencia se determina en cuerpos de muestra (80 x 10 x 4 mm, producidos mediante moldeo por inyección a una temperatura de masa de 240 °C y una temperatura de herramienta de 70 °C), a 23 °C según ISO 179-1A (de 2010).

Capacidad de flujo (MVR [$\text{ml}/10 \text{ min}$]):

10 La capacidad de flujo se determina en una masa fundida polimérica a 220 °C y 10 kg de carga según ISO 1133 (de 2011).

Temperatura de ablandamiento Vicat (°C):

15 La temperatura de ablandamiento se determina según ISO 306 : 2004.

Los cuerpos de muestra para las comprobaciones mecánicas y las imágenes de TEM se prepararon en procedimiento de moldeo por inyección.

20 Realización de prueba general (ejemplos 1 a 8)

Producción del componente polimérico B mediante polimerización iniciada por radicales en emulsión.

25 Se disponen agua desionizada, bicarbonato sódico y emulsionante K 30 y el matraz se calienta a 59 °C. A continuación se dispone una mezcla de n-butilacrilato (nBA) y DCPA en los recipientes de almacenamiento de la unidad de dosificación.

30 En el caso de adición reticulada variable en el tiempo se dispone la mayor parte del nBA en un recipiente separado. Tras adición del iniciador disulfato de peróxido de sodio se añade automáticamente la mezcla de monómeros según un programa fijado, a continuación se calienta a 61 °C y se polimeriza posteriormente durante una hora. A continuación se enfría a temperatura ambiente y para que la síntesis del nivel de base termine. A continuación se añaden agua y emulsionante K 30.

35 Tras ello se calienta la mezcla a 61 °C. Tras disponerse la mezcla de monómeros de estireno y acrilonitrilo en los recipientes de almacenamiento de la unidad de dosificación se disuelve disulfato de peróxido de sodio en agua y se añade a la mezcla de reacción. Los monómeros del nivel de injerto se añaden mediante dosificación automáticamente tras el programa predeterminado.

40 A continuación se polimeriza posteriormente a 65 °C durante una hora. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente ha terminado la síntesis del nivel de injerto y se retira una muestra. La mezcla de reacción se envasa, filtrándose coagulado eventualmente presente. El caucho obtenido se precipita en la caldera de precipitación. Se obtiene el caucho húmedo, el cual presenta aún un contenido de agua de aproximadamente 30 %.

45 Con un tiempo de entrada total de la mezcla de monómeros para la producción de B1 de 2 a 4 horas, a menudo de 2 horas 30 minutos a 3 horas 30 minutos, la duración de segmento es de 10 a 60 minutos, a menudo de 25 a 45 minutos.

Las indicaciones de masa exactas de las materias primas para la síntesis se indican para las diferentes proporciones de DCPA en la siguiente tabla 1.

50

Tabla 1 – los ejemplos 1 a 8 se diferencian en el contenido de DCPA y en el tipo de entrada. Cuando no se indique algo diferente, las cantidades de material usadas se indican en gramos.

	Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
	DCPA en % referido a nBA	1,20	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	2,00
Modelo	Agua	2807,28	2807,28	2807,28	2807,28	2807,28	2807,28	2807,28	2807,28
	K ₂ (SO ₄) ₂	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67
	NaHCO ₃	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25
	Emulsionante K30	47,25	47,25	47,25	47,25	47,25	47,25	47,25	47,25
Entrada 1	nBA	0,00	1500,03	0,00	1500,03	0,00	1500,03	0,00	00,0
Cantidad parcial 1	nBA DCPA	1867,32	365,40	1863,54	361,62	1859,76	357,84	1855,98	1852,20
Entrada 1		22,68	24,57	26,46	28,35	30,24	32,13	34,02	37,80
Cantidad parcial 2		2869,65	2869,65	2869,65	2869,65	2869,65	2869,65	2869,65	2869,65
Adición 1	Agua	8,66	8,66	8,66	8,66	8,66	8,66	8,66	8,66
Adición 2	Agua	100,17	100,17	100,17	100,17	100,17	100,17	100,17	100,17
	K ₂ (SO ₄) ₂	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04
Entrada 2	Estireno Acrilonitrilo	945,00	945,00	945,00	945,00	945,00	945,00	945,00	945,00
		315,00	315,00	315,00	315,00	315,00	315,00	315,00	315,00

El caucho húmedo obtenido en primer lugar se procesa en el extrusor como concentrado (50 % de contenido de caucho) y finalmente como mezcla terminada (30 % de contenido de caucho) y se comprueban las propiedades mecánicas del producto obtenido.

5 Experimento 1

En la primera prueba parcial se varía progresivamente la concentración de DCPA en la mezcla de monómeros nBA/DCPA. Se producen cauchos con concentraciones de DCPA de 1,2 %, 1,4 %, 1,5 %, 1,8 % y 2,0 % (referido a nBA).

10 Las propiedades mecánicas de las diferentes composiciones de copolímero de injerto SAN (matriz SAN con estireno : acrilonitrilo = 65 : 35, $M_w = 160.000$ g/mol) se muestran en la tabla 2.

15 Tabla 2 – composiciones de caucho según la invención con SAN y valores de medición mecánicos de las piezas moldeadas

Ejemplo	1	3	4	5	7	8
DCPA en % referido a nBA	1,20	1,40	1,50	1,60	1,80	2,00
Contenido de caucho en %	33,1	32,5	32,9	33,1	32,3	32,8
Charpy						
kJ/m ² (23 °C)	4,71	6,85	3,19	4,96	4,42	6,43
kJ/m ² (0 °C)	4,05	4,27	2,87	3,65	3,50	4,40
kJ/m ² (0-23 °C)	2,32	1,51	2,13	2,47	2,12	2,09
MVR ml/10min	58,7	55,6	55,9	51,3	53,6	50,5
Vicat °C	97,8	97,1	97,5	97,8	98,2	98,0
Índice de hinchamiento	24,10	21,03	18,15	17,93	15,77	17,45

Experimento 2

20 Se varía el programa para la adición mediante dosificación de la mezcla de monómeros (segmentos temporales). En este caso la mayor parte del nBA se dosifica de manera constante y una pequeña parte de mezcla con el DCPA y se añade según el programa variable. Se trabaja con 1,5 % de DCPA en relación con la mezcla de monómeros. La adición se produce como se indica en la tabla 3. Las propiedades mecánicas de las masas de moldeo con contenido de SAN (como piezas de moldeo) se muestran en la tabla 4.

25

Tabla 3

Número de segmento	1	2	3	4	5
Duración de segmento en minutos	40	40	40	40	40
Prueba	Adición mezcla de monómeros en % en peso				
A	50	25	20	5	0
B	40	40	10	10	0
C	30	30	20	10	10
D	30	20	0	20	30
E	40	15	10	15	20
F	5	25	40	25	5
G	35	25	10	0	30
H	35	35	10	0	20

Las pruebas (diferentes modos de funcionamiento a – h) se diferencian en la cantidad de la adición, así como en la cantidad de segmentos temporales, de la mezcla de monómeros.

30

Tabla 4 – Charpy, MVR, Vicat e índice de hinchamiento en dependencia de los diferentes modos de funcionamiento con 1,5 % de DCPA (referido a nBA). Como comparación sirven masas de moldeo con entrada continua (1,5 % y 2,0 % de DCPA).

		DCPA en % referido a nBA	Charpy			MRV ml/10 min	Vicat °C	Índice hinchamiento
			kJ/m^2 (23 °C)	kJ/m^2 (0 °C)	kJ/m^2 (0-23 °C)			
Modos de funcionamiento	A	1,5	3,22	2,90	2,11	56,0	98,2	13,69
	B	1,5	5,64	3,76	2,00	52,8	98,3	12,41
	C	1,5	3,58	3,47	1,92	54,9	82,2	12,89
	D	1,5	6,90	3,55	2,28	50,8	98,1	12,30
	E	1,5	5,76	4,21	4,26	48,9	97,5	13,43
	F	1,5	5,08	4,23	2,26	52,8	98,2	15,13
	G	1,5	3,58	3,55	1,56	52,7	100,8	13,48
	H	1,5	3,43	2,89	1,87	46,1	101,6	14,81
	Va	1,5	3,19	2,87	2,13	55,9	97,5	18,15
	Vb	2,0	6,43	4,40	2,09	50,5	98,0	17,45

5 Para el modo de funcionamiento D con el índice de hinchamiento más bajo, se llevaron a cabo otras pruebas con concentraciones de DCPA de 1,3 % y 1,7 %. En la tabla 5 puede verse que la masa de moldeo según el modo de funcionamiento d tiene unas propiedades mecánicas particularmente equilibradas.

10 En particular con un contenido de DCPA de 1,3 %, referido a nBA, la masa de moldeo ASA presenta propiedades mecánicas ventajosas y un índice de hinchamiento bajo.

Tabla 5 muestra los valores para Charpy, MVR, Vicat e índice de hinchamiento en dependencia del modo de funcionamiento b y d con 1,3 %, 1,5 % y 1,7 % del reticulante DCPA.

	DCPA en % referido a nBA	Modo de funcionamiento D		
		1,3	1,5	1,7
Charpy	(23 °C)	6,70	6,90	5,70
kJ/m^2	(0 °C)	4,40	3,55	3,84
kJ/m^2	(0-23 °C)	2,31	2,28	2,16
MVR	ml/10 min	60,7	50,8	57,5
Vicat	°C	98,1	98,1	98,5
Índice de hinchamiento		11,24	12,30	13,05

15 Con un índice de hinchamiento claramente menor y una resistencia en forma al calor mejor, una resiliencia y como un comportamiento de flujo equilibrados, el procedimiento según la invención ofrece masas de moldeo termoplásticas mejoradas mecánicamente.

Experimento 3

20 El tiempo de entrada se varía en caso de un contenido de reticulante constante de 1,5 % de DCPA (referido a nBA). La mezcla de monómeros se añade de manera continua durante 3 horas 30 minutos o durante 3 horas o durante 2 horas 30 minutos. No se observan mejoras mecánicas con respecto a los modos de funcionamiento con diferentes segmentos.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica, conteniendo:
 - 5 a) de 55 a 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de al menos un monómero vinilaromático A1, así como a partir de al menos un monómero α,β -insaturado A2;
 - b) de 15 a 45 % en peso de al menos un copolímero de injerto B con un tamaño de partículas medio de 50 a 550 nm, estructurado a partir de:
 - 10 60 a 80 % en peso de al menos una base de injerto tipo caucho B1, consistente en:
 - B11: de 80 a 99 % en peso de al menos un acrilato de alquilo de C2-C8,
 - B12: de 0,5 a 2,5 % en peso del reticulante cíclico acrilato de dicitopentadienilo,
 - B13: de 0 a 2,0 % en peso de otro reticulante no cíclico, con al menos dos grupos funcionales,
 - 15 B14: de 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;
 - 20 a 40 % en peso de al menos una cubierta de injerto B2, consistente en:
 - B21: de 60 a 75 % en peso de un estireno eventualmente substituido,
 - B22: de 25 a 40 % en peso de acrilonitrilo,
 - B23: de 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;
 - c) de 0 a 10 % en peso de otros materiales auxiliares y/o aditivos C;
 - 25 dando como resultado la suma de los componentes A hasta C un 100 % en peso de la masa de moldeo, encontrándose el tiempo de reacción de la polimerización para la producción de la base de injerto B1 en un intervalo de 2 a 5 horas y produciéndose la adición de las materias primas a través de al menos dos segmentos temporales.
- 30 2. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según la reivindicación 1, produciéndose para la producción de la base de injerto B1 una polimerización iniciada por radicales en emulsión y produciéndose la adición de las materias primas B11 y B12 a través de al menos dos segmentos temporales.
3. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 o 2, produciéndose para la producción de la base de injerto B1, los siguientes pasos:
 - 35 a) iniciación de la polimerización de B11 (acrilato de alquilo de C2-C8) en presencia del reticulante cíclico (B12),
 - b) emulsionar la mezcla de a)
 - c) reacción de la base de injerto B1 con al menos una cubierta de injerto B2,
 - 40 d) polimerización posterior de la mezcla de c) y eventualmente filtración.
4. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 3, haciéndose reaccionar mediante un iniciador de 40 a 95 % en peso del componente (B11) (acrilato de alquilo de C2-C8), y añadiéndose a continuación el restante 5 a 60 % en peso del componente (B11) y del reticulante cíclico (B12).
- 45 5. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 4, produciéndose la adición de una mezcla de monómeros de B11 y B12 para la producción de B1 en al menos tres segmentos temporales.
6. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el periodo de tiempo para cada una de las adiciones de segmento se encuentra en un intervalo de 20 a 60 minutos, en particular de 20 a 40 minutos.
7. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** como componente B12 se usa acrilato de dicitopentadienilo (DCPA) en una cantidad de 1 a 2 % en peso, referido al componente B1, como reticulante.
- 55 8. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el componente A es un copolímero de estireno (A11) y de acrilonitrilo (A12), el cual presenta un peso molecular Mw en el intervalo de 20.000 a 300.000 g/Mol.
- 60 9. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** los componentes A y B se mezclan con 0,5 a 5 % en peso de otros materiales auxiliares y/o aditivos C.
- 65 10. Masa de moldeo termoplástica, producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Uso de la masa de moldeo termoplástica obtenida mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, para la producción de cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos.

5 12. Cuerpos moldeados, láminas, fibras o revestimientos, los cuales se producen a partir de una masa moldeada obtenida mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.