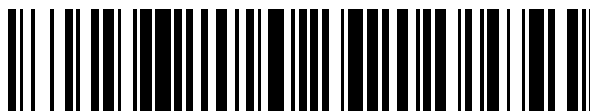


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 302**

51 Int. Cl.:

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015** **PCT/EP2015/058892**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015** **WO15165810**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015** **E 15720308 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 3137524**

54 Título: **Masas moldeadas termoplásticas con contenido optimizado de monómeros residuales**

30 Prioridad:

30.04.2014 EP 14166531

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WALKER, ROLAND;
MICHELS, GIBERT y
BANASZAK, BRIAN J.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 685 302 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).

DESCRIPCION

Masas moldeadas termoplásticas con contenido optimizado de monómeros residuales

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende la adición de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 a una base de injerto B (copolimerización de injerto). En este caso, la relación de masa de los componentes A1 a A2 de la adición de monómeros al término del periodo de tiempo de la adición de los monómeros es menor que la relación de masas integrada durante todo el periodo de tiempo de la adición de los monómeros. Además, la presente invención se refiere a copolímeros de injerto, que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento según la presente invención, así como a masas moldeadas, que contienen tal copolímero de injerto, así como a piezas moldeadas obtenidas a partir de tales masas moldeadas.

Se conocen en el estado de la técnica copolímeros de injerto de estireno, que presentan una funda de injerto de monómeros de estireno y de vinil cianuro. Así, por ejemplo, se conocen copolímeros de injerto de estireno de acrílico nitrilo butadieno (copolímeros-ABS), que presentan una base de injerto B que contiene polibutadieno y una funda de injerto A que contiene acrílico nitrilo y estireno, en numerosas formas de realización. El documento DE-A 10 2005 022635 se refiere a masas moldeadas termoplásticas con capacidad de coloración mejorada, en el que se enseña, entre otras cosas, también la producción de copolímeros-ABS. El documento DE-A 10 2005 022632 se refiere a la aglomeración de dispersiones de caucho. Tales copolímeros de injerto de estireno se mezclan, además, regularmente con otros polímeros para producir a partir de ellos masas moldeadas modificadas en la tenacidad al impacto (mezclas de polímeros, tal vez a través de extrusión de los copolímeros de injerto de estireno con otros polímeros. Por ejemplo, tales masas moldeadas modificadas en la tenacidad al impacto se utilizan para producir piezas moldeadas, que disponen de una tenacidad al impacto y elasticidad elevadas.

Tales piezas moldeada sirven, por ejemplo, como componentes del equipamiento interior y exterior de automóviles y edificios, como muebles, como componentes de aparatos electrodomésticos, aparatos eléctricos, aparatos deportivos y aparatos de medicina, herramientas, bienes de consumo, juguetes infantiles (por ejemplo, piezas de construcción de sujeción), instrumentos musicales, tarjetas de chips, dispositivos de la técnica de seguridad (por ejemplo, cascos y rodilleras), gafas y envases. Tales piezas moldeada se pueden recubrir (galvanizar) con metales, en oposición a muchas otras piezas moldeada de plástico y de la misma manera se pueden unir con numerosas otras masas moldeadas y metales para formar materiales compuestos. Además, tales masas moldeadas modificadas en la tenacidad al impacto, que contienen tales copolímeros de injerto de ABS se pueden utilizar en impresoras-3D.

La aplicación de copolímeros de injerto de estireno en masas moldeada y piezas moldeadas fabricadas a partir de ellas se dificulta porque los monómeros residuales (monómeros de estireno y de vinil cianuro) que permanecen después de la polimerización de injerto, son indeseables ya debido a su olor y a menudo se consideran molestos por el usuario.

Así, por ejemplo, precisamente en zonas sensibles, como en la utilización de las masas moldeadas para la producción de envases para productos alimenticios, que están en contacto directo con un producto alimenticio, y en el caso de utilización en productos de medicina, aparatos de laboratorio y juguetes infantiles, deben separarse los monómeros residuales que permanecen después de la polimerización de injerto empleando procedimientos costosos antes o durante la composición, para reducir el contenido de monómeros residuales y obtener un producto de olor neutro.

De acuerdo con ello, existe una necesidad de procedimientos, en los que los copolímeros de injerto de estireno contienen menos monómeros residuales, en particular menos monómeros de estireno o estos últimos se pueden separar al menos más fácilmente de los copolímeros de injerto de estireno.

De manera sorprendente se ha encontrado que en un procedimiento, cuando durante la copolimerización de injerto de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 sobre la base de injerto B se reduce la relación de masa de A1 a A2 al final del tiempo de adición de monómeros, se obtienen copolímeros de injerto de estireno y masas moldeadas producidas a partir de ellos, que presentan menos monómeros residuales. Estas masas moldeadas son, entre otras cosas, de olor neutro. Además, los copolímeros de injerto de estireno producidos a través de este procedimiento disponen en su superficie (en la zona exterior del copolímero) de una porción más alta de vinil cianuro, que se aproxima claramente a la porción, que se emplea con frecuencia en la matriz de polímero empleada adicionalmente en masas moldeadas (por ejemplo, SAN). Esto puede provocar una mejora adicional de la capacidad de mezcla de los copolímeros de injerto de estireno con la matriz de polímero. Se posibilita la preparación de masas moldeadas mejoradas.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación y aglomeración de la base de injerto B presente en una emulsión:
- (ii) adición de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros;
- 5 (iii) copolimerización de injerto simultánea de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 sobre la base de injerto B aglomerada, en la que

10 en la que en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros al final, según la invención en el último quinto, del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa de los monómeros de los componentes de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

15 Con preferencia, los copolímeros de injerto de estireno en el sentido de la invención son aquéllos que se pueden utilizar en masas de moldeo termoplásticas. Éstas presentan con preferencia ellas mismas en gran medida propiedades termoplásticas. Los copolímeros de injerto de estireno que se pueden obtener a través del procedimiento de acuerdo con la invención comprenden típicamente una base de injerto B como núcleo y una funda de injerto A. La funda de injerto A contiene (como componentes) los monómeros de estireno A1 y los monómeros de vinil cianuro A2. Con preferencia, pero no necesariamente, los copolímeros de injerto de estireno que se pueden obtener (o bien obtenidos) a través del procedimiento según la invención presentan una estructura en gran medida

20 esférica. Los copolímeros de injerto de estireno se obtienen con preferencia de forma particular, de manera que en la composición con otros polímeros (por lo tanto, en la producción de masas de moldeo basadas en mezcla de polímeros), especialmente a temperaturas elevadas, pueden resultar uniones opcionales del tipo de fibras entre varias partículas de copolímeros de injerto de estireno. Por ejemplo, tales estructuras aparecen desde o bien con base de injerto fundida.

25 Cuando una característica se identifica aquí como "en gran medida", esto designa que la característica respectiva está presente totalmente cumplida o puede estar casi cumplida (por ejemplo, al menos 95 %). Por ejemplo, también una estructura elipsoide o amorfa se puede entender, en general, como en gran medida esférica, así como también estructuras particulares, que están unidas entre sí por medio de uniones del tipo de fibras, que son claramente más finas que las estructuras particulares, se pueden entender como en gran medida esféricas.

30 Con preferencia, la base de injerto B empleada presenta una estructura en gran medida esférica. Con preferencia, el diámetro medio de las partículas d_{50} de la base de injerto B es de 25-2500 nm, con preferencia 30-2000 nm, con preferencia 40-1000 nm, con preferencia 50-750 nm, con preferencia 60-500 nm, con preferencia 70-400 nm, en particular 75-300 nm. El diámetro medio de la base de injerto B puede ser aproximadamente 75-200 nm o 75-150 nm.

35 El diámetro medio de las partículas d_{50} debe entenderse como el diámetro, en el que el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro menor y el 50 % en peso de las partículas tiene un diámetro mayor que el diámetro medio d_{50} .

40 Además, se definen diámetros medios de las partículas con los valores d_{10} y d_{90} de la siguiente manera: d_{10} es el diámetro, en el que el 10 % en peso de las partículas son menores que este valor y d_{90} es el diámetro, en el que el 90 % en peso de las partículas son menores que este valor.

45 El cálculo del tamaño medio de las partículas d_w se puede realizar por medio de la fórmula:

$$d_w = \text{suma} (n_i * d_i^4) / \text{suma} n_i * d_i^3$$

50 en la que n_i : número de las partículas con el diámetro d_i .

Para la medición del diámetro medio d_{50} y del tamaño medio en peso de las partículas d_w de la base de injerto B o bien del copolímero de injerto se puede utilizar una centrifuga de discos. La medición se puede realizar, por ejemplo, en una solución de azúcar acuosa con un gradiente de densidad de sacarosa de 8 a 20 % en peso, lo que posibilita un comportamiento de flotación especialmente estable. Un látex de polibutadieno con una distribución comparativamente estrecha y con un tamaño medio de las partículas se puede utilizar para la calibración.

55 La distribución de los tamaños de las partículas de la base de injerto puede ser discrecional. Con preferencia, el 90 % de las partículas de la base de injerto B presentan un tamaño, que está en el intervalo de desviación de no más que ± 75 % del diámetro medio de la base de injerto B. Por lo tanto, cuando la base de injerto B presenta, por ejemplo, un diámetro medio de 100 nm, el 90 % de las partículas de la base de injerto B presentan un tamaño que está en el intervalo de 25-175 nm.

De manera más preferida, el 90 % de las partículas de la base de injerto B presentan un tamaño que está en la zona

de desviación de no más que ± 50 % del diámetro medio de la base de injerto B, todavía más preferido en la zona de desviación de no más que ± 20 % del diámetro medio de la base de injerto B, en particular en la zona de desviación de no más que ± 15 % del diámetro medio de la base de injerto B.

Opcionalmente se pueden emplear también dos bases de injerto con diferentes diámetros medios. Entonces de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen copolímeros de injerto de estireno bimodulares (bimodales). De la misma manera se pueden emplear opcionalmente también tres bases de injerto B con diferentes diámetros medios. Entonces de acuerdo con el procedimiento según la invención se pueden obtener copolímeros de injerto de estireno trimodulares. De la misma manera se pueden emplear opcionalmente también más de tres bases de injerto B con diferentes diámetros medios. Entonces de acuerdo con el procedimiento según la invención se pueden obtener copolímeros de injerto de estireno multimodulares.

La aglomeración de la base de injerto B se puede realizar de diferentes maneras. Por ejemplo, se puede emplear un copolímero de uno o varios alquil(met)acrilatos de C_1 - C_{12} y uno o varios comonómeros hidrófilos (por ejemplo, acrilamida, metilacrilamida, etacrilamida y/o n-butilacrilamida), para posibilitar la aglomeración.

Así, por ejemplo, se emplea un copolímero de etilacrilato y metilacrilamida. Tal aglomeración es conocida por el técnico, por ejemplo a partir de WO 2008/020012, DE 10 2005 022 632 y DE 10 2005 022 635.

Además, se conocen por el técnico otras posibilidades para aglomerar la base de injerto B, ver por ejemplo EP-A 0 022 200, EP-A 0 077 038 y WO 2002/010222. Típicamente, la aglomeración de la base de injerto B se realiza en una dispersión que contiene el medio de aglomeración, como se describe, por ejemplo en WO 2014/170406, WO 2014/170407 o PCT/EP2014/057826, y la base de injerto B en un disolvente adecuado. Por ejemplo, la aglomeración se puede realizar como se describe en una de las solicitudes de patente mencionadas anteriormente.

La adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de vinil cianuro A2 a la base de injerto B se puede realizar de forma continua o paso a paso. La adición se puede realizar de manera automática o manual. La cantidad total de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 añadida por intervalo de tiempo ($\Sigma A1+A2$) puede permanecer igual, aumentar, disminuir o variar de otra manera.

La copolimerización de injerto se puede iniciar de cualquier manera conocida en el estado de la técnica, ya sea térmicamente (a través de elevación de la temperatura), a través de iniciadores de radicales (por ejemplo, peróxidos (por ejemplo, peróxido de benzoilo, compuestos azo (por ejemplo 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, AIBN), persulfatos, iniciadores Redox que están constituidos por una hidroperóxido orgánico, un agente reductor y opcionalmente una sal metálica de transición, ácidos de Brönstedt (por ejemplo, ácido perclórico o ácido trifluorometanosulfónico) y/o sistemas terciarios (por ejemplo, un sistema terciario que comprende benzoilperóxido-3,6-bis(o-carboxibenzoil)-N-isopropilcarbazol e indenilzirconiodicloruro)), a través de irradiación de radiación rica en energía (por ejemplo, luz, por ejemplo, en el intervalo de < 400 nm), radiación radioactiva (radiación- α , β o γ y/o rayos-X), por electrolisis (por lo tanto, a través de fluido de corriente entre electrodos puestos en contacto con los monómeros), a través de plasma y/o a través de la alimentación de ultrasonido a alta energía).

La polimerización puede ser un procedimiento de polimerización discrecional, tal vez polimerización de la emulsión, polimerización de masa radical o polimerización de la solución. Con preferencia, se utiliza una polimerización de la emulsión, en particular polimerización de la emulsión en solución acuosa.

De manera especialmente preferida, el preparado de emulsión acuosa contiene al término de la adición de polímeros incluyendo una fase opcional de reagitación y, por lo tanto, también la copolimerización de injerto, aproximadamente 30-50 % en peso de sustancia sólida (por lo tanto, copolímeros de injerto de estireno y monómeros residuales) en 50-70 % en peso de solución acuosa, por ejemplo aproximadamente 38-42 % en peso de sustancia sólida (por lo tanto, copolímeros de injerto de estireno y monómeros residuales) en 50-70 % en peso de solución acuosa, por ejemplo aproximadamente 58-62 %.

La longitud del periodo de tiempo de la adición de monómeros, durante el que se añaden los monómeros A1 y A2, depende de los componentes utilizados (base de injerto B, monómeros de estireno A1 y monómeros de vinil cianuro A2), del procedimiento de polimerización utilizado y de las condiciones de reacción empleadas (por ejemplo, temperatura, presión, disolventes eventualmente empleados). El periodo de tiempo de la adición de los monómeros puede ser pocos minutos (por ejemplo, 2 a 5), algunos minutos (por ejemplo, 6 a 30), una hora o varias horas (por ejemplo, 2 a 5 h). Con preferencia, el periodo de tiempo de la adición de los monómeros y, por lo tanto, también de la polimerización, está entre 30 min. y 6 horas, de manera más preferida entre 2 y 5 h, de manera especialmente preferida entre 1 h y 3 h. Ésta se realiza con preferencia durante una polimerización de la emulsión acuosa a una temperatura de 50-150°, en particular de 60-85°C. El periodo de tiempo de la adición de los monómeros se define porque con preferencia antes del inicio de la reacción se establece durante cuanto tiempo debe realizarse la polimerización.

El "final del periodo de tiempo" de la adición de los polímeros designa con preferencia el último 10 % del periodo de tiempo de la adición de los monómeros. Por lo tanto, por ejemplo, el final de un periodo de tiempo de la adición de los monómeros de una hora (= 60 min.) es precisamente 6 min.

5 Con preferencia, al menos en el último minuto del periodo de tiempo de la adición de monómeros, la relación en masa de A1 a A2 de la adición de monómeros es menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros. Con frecuencia, además, al menos en los últimos cinco minutos del periodo de tiempo de la adición de monómeros, la relación en masa de A1 a A2 de la adición de monómeros es menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

10 Si, como se puede aplicar opcionalmente, la cantidad total de monómeros añadida por intervalo de tiempo en monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 se mantiene igual sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, una relación en masa menor de A1 a A2 al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros significa que implícitamente al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros se añaden más monómeros de vinil cianuro A2 integrados que sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros y que de la misma manera al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros se añaden menos monómeros de estireno A1 integrados que durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

20 Si se reduce, como se puede aplicar opcionalmente, la cantidad total de monómeros añadida por intervalo de tiempo de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, una relación en masa menor de A1 a A2 al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros significa que implícitamente al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros se añaden menos monómeros de estireno A1 integrados que sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, de manera que no se reduce o se eleva necesariamente la cantidad de monómeros de vinil cianuro A2 añadida.

25 Si se eleva, como se puede aplicar opcionalmente, la cantidad total de monómeros añadida por intervalo de tiempo de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 durante todo el periodo de tiempo, una relación en masa menor de A1 a A2 al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros significa que implícitamente al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros se añaden más monómeros de vinil cianuro A2 integrados que sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, de manera que no se reduce o se eleva necesariamente la cantidad de monómeros de estireno A1 añadida.

30 Al término del periodo de tiempo de la adición de monómeros, el principio de reacción se pueden dejar opcionalmente todavía durante otro periodo de tiempo en condiciones que permite una polimerización adicional de los monómeros residuales (fase de reagitación) o, en cambio, de manera alternativa se interrumpe entonces la polimerización.

35 La relación en masa de la adición de monómeros corresponde a la relación en masa de los monómeros de estireno A1 añadidos dentro de un intervalo de tiempo determinado con respecto a los monómeros de vinil cianuro A2 añadidos en este intervalo de tiempo.

40 De acuerdo con ello, la relación en masa de la adición de monómeros se puede obtener a partir de la relación en masa entre monómeros de estireno A1 y monómeros de vinil cianuro A2, que se añaden al mismo tiempo, por ejemplo cuando A1 y A2 están presentes en una mezcla entre sí y la mezcla se añade al matraz de reacción, en el que tiene lugar la copolimerización de injerto, o cuando A1 y A2 se añaden, respectivamente, al mismo tiempo en manera independiente al matraz de reacción, en el que tiene lugar la copolimerización de injerto.

45 De manera alternativa, la relación en masa de la adición de los monómeros puede resultar también a partir de la relación en masa de A1 a A2, donde A1 y A2 se añaden en cada caso, dentro de un intervalo de tiempo menor de 5 min., con preferencia menor de 2min, de manera más preferida menor de 1 min, en particular menor de 20 a en el matraz de reacción, en el que tiene lugar la copolimerización de injerto.

50 La relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros corresponde a la relación en masa de la masa total de monómeros de estireno A1 añadida durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros y la masa total de monómeros de vinil cianuro A2 añadida durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros:

$$(\text{por lo tanto, } J^{\text{total}}_{\text{A1}} \text{ a } J^{\text{total}}_{\text{A2}})$$

60 Un copolímero de injerto de estireno se puede obtener ya según la etapa (iii) del procedimiento, pueden seguir una o varias etapas más de polimerización.

De acuerdo con una forma de realización preferida, a la etapa (iii) se conecta la etapa siguiente (iv):

- (iv) adición de monómeros de vinil cianuro A2 y copolimerización de injerto de éstos sobre la base de injerto B aglomerada, sin añadir monómeros de estireno A1.

5 La adición y la copolimerización de injerto después de la etapa (iv) puede ser la única adición de monómeros de vinil cianuro A2, opcionalmente en un disolvente. De manera alternativa, también se pueden añadir iniciadores de la polimerización, aditivos y/u otros monómeros, que no son monómeros de estireno A1. La adición de monómeros de vinil cianuro A2 y la copolimerización de injerto de éstos sobre la base de injerto B según la etapa (iv) se puede realizar durante un periodo de tiempo en principio discrecional de la adición de los monómeros. Por ejemplo, este periodo de tiempo de la adición de los monómeros puede ser inferior a 10 min., 10 min. o más, 20 min. o más, 30 min. o más de una hora (por ejemplo, 1,1 a 3 horas). Este periodo de tiempo de la adición de los monómeros puede ser 1%, 1% o más, 5 % o más, 10 % o más, 20 % o más, 50 % o más o más de 75 % del periodo de tiempo de la adición de los monómeros después de la etapa (ii).

10 En este caso, el periodo de tiempo de la adición de los monómeros y, por lo tanto, también de la copolimerización está con preferencia entre 30 min. y 6 h, de manera más preferida entre 2 y 5 h, de manera especialmente preferida entre 1 h y 3 h.

De acuerdo con la invención, el principio de injerto B empleado en el procedimiento puede ser cualquier principio de injerto, que es adecuado para que se puedan copolimerizar con injerto monómeros de estireno y monómeros de vinil cianuro. El técnico reconoce que se prefiere, pero no necesariamente, el principio de injerto B que contiene grupos vinilo (enlaces dobles C=C) accesibles a los monómeros A1 y A2. De manera alternativa o adicional, el principio de injerto B puede presentar opcionalmente también otros grupos funcionales, como tal vez aquéllos que están en condiciones de formar radicales.

20 De acuerdo con una forma de realización preferida, la base de injerto B es una base de injerto que contiene caucho. Una base de injerto que contiene caucho debe entenderse en este caso en el sentido más amplio, como una base de injerto B, que contiene principalmente polímeros elásticos. Con preferencia, tales polímeros elásticos contienen grupos vinilo (enlaces dobles C=C).

25 De acuerdo con una forma de realización muy preferida, la base de injerto B contiene más de 50 % en peso, con relación a la porción de sustancia sólida, de caucho dieno o caucho de copolímero de dieno-vinilo.

Con preferencia, la base de injerto B contiene más de 60 % en peso, con preferencia más de 70 % en peso, con preferencia más de 55 a 80 % en peso, en particular más de 90 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de caucho de dieno o caucho de copolímero de dieno-vinilo.

35 De manera especialmente preferida, la base de injerto B contiene más de 60 % en peso, con preferencia más de 70 % en peso, con preferencia más de 80 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de caucho de dieno, en particular polibutadieno. De manera especialmente preferida, la base de injerto B contiene más de 50 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno, de manera todavía más preferida más del 60 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno, de manera todavía más preferida más del 70 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno, de manera todavía más preferida más del 8 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno, en particular más del 90 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno.

40 La base de injerto B contiene aproximadamente 79-100 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y aproximadamente 0-21 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de estireno, con preferencia aproximadamente 90-100 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y aproximadamente 0-10 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de estireno, en particular aproximadamente 90-95 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y aproximadamente 5-10 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de estireno. Opcionalmente, la base de injerto B puede contener, además, otros monómeros, como por ejemplo 0-10 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de vinil cianuro (tal vez monómeros de acrilonitrilo).

45 Sobre la base de injerto B se copolimeriza con injerto de acuerdo con el procedimiento según la invención una funda de injerto A, que contiene monómeros de estireno A1 y monómeros de vinil cianuro A2.

Los monómeros de estireno pueden ser en este caso monómeros de estireno discrecionales. Los monómeros de estireno pueden ser monómeros de un tipo de monómeros o pueden ser una mezcla de diferentes monómeros de estireno A1 seleccionados del grupo que consta de estireno, alfa-metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con alquilo de C₁-C₈, o mezclas de dos o más de ellos. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, los monómeros de estireno A1 son estireno.

Los monómeros de vinil cianuro A2 pueden ser monómeros de vinil cianuro discrecionales. Los monómeros de vinil cianuro A2 pueden ser monómeros de un tipo de monómeros o pueden ser una mezcla de diferentes monómeros de vinil cianuro. De acuerdo con una forma de realización preferida, los monómeros de vinil cianuro A2 son acrilonitrilo, metacrilonitrilo o mezclas de ellos, pero especialmente acrilonitrilo.

Con preferencia, los monómeros de estireno A1 están seleccionados del grupo que consta de estireno, alfa-metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con alquilo de C₁-C₈, o mezclas de dos o más de ellos y los monómeros de vinil cianuro A2 son acrilonitrilo, metacrilonitrilo o mezclas de ellos. De manera especialmente preferida, los monómeros de estireno A1 son estireno y los monómeros de vinil cianuro A2 son acrilonitrilo.

La relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A1 (A1 a A2) en la funda de injerto puede ser discrecional. Con preferencia, predominan los monómeros de estireno A1 (por lo tanto, A1 a A2 > 1).

Por lo tanto, de acuerdo con una forma de realización preferida, la relación en masas de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 integrada durante todo el periodo de tiempo está entre 50 a 50 y 95 a 5, con preferencia entre 60 a 40 y 90 a 10, de manera más preferida entre 65 a 35 y 90 a 10, en particular entre 70 a 30 y 85 a 15. De acuerdo con ello, se prefiere un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación y aglomeración de la base de injerto B presente en una emulsión que contiene de 79-100% en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y de 0-21 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de polibutadieno estireno;
- (ii) adición de estireno A1 y de acrilonitrilo en la relación de masa de A1 a A2 de entre 60 a 40 y 90 a 10 con respecto a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros;
- (iii) copolimerización de injerto simultánea de del estireno A1 y del acrilonitrilo A2 añadidos sobre la base de injerto aglomerada B,

en la que en la etapa (ii) la relación en masa de estireno A1 a acrilonitrilo A2 de la adición de monómeros en la última décima parte del periodo de tiempo de la adición de monómeros es menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

Como ya se ha representado anteriormente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros es menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con la invención, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De manera más preferida, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 15 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros. De acuerdo con una forma de realización preferida, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 20 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con una forma de realización preferida, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 25 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De manera especialmente preferida, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 28 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con la invención, además, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, con preferencia al menos 15 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, en particular al menos 20 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De manera todavía más preferida, además, en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en la segunda mitad del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 5 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, con preferencia al menos 10 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros, en particular al menos 15 % menor que la relación en masa integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

También de manera opcional, al final del periodo de tiempo de la adición de los monómeros se puede ajustar totalmente la adición de monómeros de estireno A1 y se puede añadir sólo todavía monómeros de vinil cianuro A2. El final del periodo de tiempo de la adición de los monómeros debe entenderse en este caso en el sentido más amplio, como se ha definido anteriormente. Entonces el final del periodo de tiempo de la adición de los monómeros corresponde aproximadamente a la etapa (iv), con la diferencia de que no se presupone ninguna reducción previa de la relación en masa de A1 a A2.

Especialmente preferido es un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación y aglomeración de la base de injerto B presente en una emulsión que contiene de 79-100% en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y de 0-21 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de polibutadieno estireno;
- (ii) adición de estireno A1 y de acrilonitrilo en la relación de masa de A1 a A2 de entre 60 a 40 y 90 a 10 con respecto a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros;
- (iii) copolimerización de injerto simultánea de del estireno A1 y del acrilonitrilo A2 añadidos sobre la base de injerto aglomerada B,

en la que en la etapa (ii) la relación en masa de estireno A1 a acrilonitrilo A2 de la adición de monómeros en la última décima parte del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

La relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 se puede reducir de manera creciente en la etapa (ii) más allá del periodo de tiempo de la adición de los monómeros y se reduce sólo al final del periodo de tiempo de la adición de los monómeros (tal vez en la segunda mitad, en el último quinto o el último décimo) del periodo de tiempo de la adición de los monómeros.

De acuerdo con una forma de realización preferida, en la etapa (ii) se reduce de manera creciente la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con ello, la relación en masa no se reduce ya al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros, sino en al menos dos, tres, cuatro o más etapas o de manera en gran medida continuo más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros. Con preferencia, la relación en masa no se incrementa en este caso tampoco en el periodo intermedio.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la relación en masa se reduce de forma continua más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros.

Una reducción continua debe entenderse en el sentido más amplio como una reducción cada vez mayor de la relación en masa de A1 a A2 más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros. La relación en masa puede presentar en este caso un perfil gradiente discrecional. Así, por ejemplo, la relación en masa se puede reducir, por ejemplo, de forma lineal o exponencial y/o se puede correlacionar con una relación en masa determinada. Con preferencia, la relación en masa de A1 a A2 se reduce de forma continua lineal durante el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con ello, es especialmente preferido un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación y aglomeración de la base de injerto B presente en una emulsión que contiene de 90-100% en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida de polibutadieno y de 0-10 % en peso con respecto a la porción de sustancia sólida de monómeros de polibutadieno estireno;
- (ii) adición de estireno A1 y de acrilonitrilo en la relación de masa de A1 a A2 de entre 60 a 40 y 90 a 10 con respecto a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros;
- (iii) copolimerización de injerto simultánea de del estireno A1 y del acrilonitrilo A2 añadidos sobre la base de injerto aglomerada B,

en la que en la etapa (ii) la relación en masa de estireno A1 a acrilonitrilo A2 de la adición de monómeros se reduce en gran medida de manera continua lineal más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros, de manera que la relación en masa en el último décimo del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

Se pueden emplear relaciones en masa discrecionales de la base de injerto B con respecto a la funda de injerto de monómeros de estireno A1 y monómeros de vinil cianuro.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la relación en masa de la base de injerto B con respecto a la funda de injerto de monómeros de estireno A1 y monómeros de vinil cianuro A2 está entre 80 a 20 y 20 a 80, de manera más preferida de 70 a 30 y 30 a 70, de manera todavía más preferida de 70 a 30 y 50 a 50, en particular entre 58 a 42 y 62 a 38.

De acuerdo con ello, es especialmente preferido un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación de 50-70 partes en peso de una base de injerto aglomerado B, que contiene de 90-100 partes en peso, con relación a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno y de 0-10 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de monómeros de estireno;
- (ii) adición de un total de 30-50 partes en peso de estireno A1 y acrilonitrilo A2 en la relación en masa de A1 a A2 de entre 60 a 40 y 90 a 10 con respecto a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros; y
- (iii) copolimerización de injerto simultánea del estireno A1 y del acrilonitrilo añadidos sobre la base de injerto B aglomerada,

en el que en la etapa (ii) la relación en masa de estireno A1 a acrilonitrilo A2 de la adición de monómeros se reduce en gran medida de una forma continua lineal más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros, en el que la relación en masa el último décimo del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos un 10 % menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

De acuerdo con ello, es especialmente preferido un procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación de 50-70 partes en peso de una base de injerto aglomerado B, que contiene de 90-95 partes en peso, con relación a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno y de 5-10 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de monómeros de estireno;
- (ii) adición de un total de 30-50 partes en peso de estireno A1 y acrilonitrilo A2 en la relación en masa de A1 a A2 de entre 60 a 40 y 90 a 10 con respecto a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros; y
- (iii) copolimerización de injerto simultánea del estireno A1 y del acrilonitrilo añadidos sobre la base de injerto B aglomerada,
- (iv) adición siguiente de monómeros de vinil cianuro A2 y la copolimerización de injerto de éstos sobre la base de injerto B, sin añadir monómeros de estireno A1,

en el que en la etapa (ii) la relación en masa de estireno A1 a acrilonitrilo A2 de la adición de monómeros se reduce en gran medida de una forma continua lineal más allá del periodo de tiempo de la adición de monómeros, en el que la relación en masa el último décimo del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos un 10 % menor que la relación en masa de la adición de monómeros integrada durante todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

Los copolímeros de injerto de estireno obtenidos a partir del procedimiento de acuerdo con la invención representado anteriormente se producen con preferencia a través de polimerización de la emulsión y a continuación se precipitan por medio de la puesta en contacto con solución salina. En este caso, apenas se reduce la porción de monómeros de estireno hidrófobos, por lo tanto, en gran medida insolubles, que están asociados con los copolímeros de injerto de estireno. En cambio, los monómeros de vinil cianuro más hidrófilos, mejor solubles en agua, se separan a través de la puesta en contacto con solución salina acuosa. Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención permite también una reducción de los monómeros residuales de estireno remanentes.

De acuerdo con una forma de realización preferida, se ponen los copolímeros de injerto de estireno obtenidos en contacto con solución salina acuosa después de la polimerización de los monómeros de estireno A1 y los monómeros de vinil cianuro A2.

Con preferencia, la solución salina acuosa es una solución salina acuosa no tóxica, de olor neutro, en particular una solución salina acuosa, que está en gran medida libre de componentes tóxicos y más intensivos de olores. La ventaja de la utilización de una solución salina acuosa no tóxica y de olor neutro reside, entre otras cosas, en que los copolímeros de injerto de estireno obtenidos se pueden reutilizar entonces sin problemas también en campos de aplicación sensibles. Esta solución salina acuosa puede ser cualquier solución salina, en la que no son solubles o son mal solubles los copolímeros de injerto de estireno formados.

Con preferencia, la solución salina contiene tal vez entre 10 mM y 1000 mM cationes, de manera más preferida entre 20 mM y 500 mM cationes, de manera todavía más preferida entre 30 mM y 400 mM cationes, de manera todavía más preferida entre 40 mM y 300 mM cationes, de manera todavía más preferida entre 50 mM y 200 mM cationes, en particular entre 50 mM y 100 mM. Con preferencia, los cationes son cationes metálicos inorgánicos, en particular cationes de magnesio (Mg^{2+}).

Con preferencia, la solución salina contiene tal vez entre 10 mM y 1000 mM aniones, de manera más preferida entre 20 mM y 500 mM aniones, de manera todavía más preferida entre 30 mM y 400 mM aniones, de manera todavía más preferida entre 40 mM y 300 mM aniones, de manera todavía más preferida entre 50 mM y 200 mM aniones, en particular entre 50 mM y 100 mM. Con preferencia, los aniones son aniones inorgánicos, en particular aniones de sulfato (SO_4^{2-}). De manera especialmente preferida, la solución salina acuosa contiene aproximadamente entre 0,2 y 5 % en peso de sulfato de magnesio ($MgSO_4$), todavía más preferido aproximadamente entre 0,5 y 2 % en peso de sulfato de magnesio, todavía más preferido aproximadamente entre 0,6 y 1,5 % en peso de sulfato de magnesio, en particular aproximadamente entre 0,6 y 1,2 % en peso de sulfato de magnesio.

La puesta en contacto de los copolímeros de injerto de estireno con la solución salina acuosa se puede realizar de cualquier manera discrecional. Por ejemplo, se puede añadir sal (por ejemplo sulfato de magnesio) a la emulsión acuosa que contiene copolímeros de injerto de estireno. De manera alternativa, se puede añadir también una solución salina más altamente concentrada, que da como resultado entonces junto con la emulsión acuosa la concentración final deseada.

De acuerdo con una forma de realización todavía más preferida, se separan en este caso los copolímeros de injerto de estireno a continuación desde la solución salina acuosa.

Esto se puede realizar en un caso no limitativo, precipitando los copolímeros de injerto de estireno a través de la puesta en contacto con la solución salina acuosa a partir de la solución de emulsión y se pueden separar por medio de un procedimiento opcional disponible en el estado de la técnica. Así, por ejemplo, se pueden filtrar los copolímeros de injerto de estireno y/o se pueden centrifugar. También los sistemas de filtración de flujo cruzado son adecuados de manera alternativa a la separación.

Los monómeros de vinil cianuro no polymerizados separados se pueden desechar en este caso o se pueden reutilizar.

De acuerdo con una forma de realización preferida, se separan los monómeros de vinil cianuro A2 no polymerizados a continuación desde la solución salina acuosa y dado el caso se reutilizan para la adición de acuerdo con la etapa (ii) o (iv).

De manera opcional, los monómeros de vinil cianuro A2 separados son purificados antes de la reutilización, lo que se puede realizar por medio de procedimientos estándar discrecionales como por ejemplo cromatografía de columna.

De acuerdo con el procedimiento según la invención, se pueden obtener copolímeros de injerto de estireno, en los que la porción de monómeros residuales está reducida.

De acuerdo con ello, otro aspecto de la invención es un copolímero de injerto de estireno que se puede obtener (o bien obtenido) de acuerdo con el procedimiento según la invención.

En un copolímero de injerto de estireno de este tipo, la distribución de los monómeros polymerizados de la funda de injerto A puede presentar opcionalmente un gradiente, de manera que más cerca de la base de injerto B se reduce la porción de monómeros de vinil cianuro S2 y la porción de monómeros de estireno A1 es más alta que más hacia fuera de la superficie del copolímero de injerto de estireno.

La intensidad de un gradiente de este tipo depende del perfil del gradiente de la reducción de la relación en masa de A1 a A2 durante la polymerización de los monómeros A1 a A2 sobre la base de injerto B. De acuerdo con ello, el procedimiento de acuerdo con la invención permite, también en el caso de una relación utilizada rutinaria de aproximadamente 80 partes en peso de estireno a 20 partes en peso de vinil cianuro en la superficie de los copolímeros de injerto de estireno obtenidos de esta manera, una porción más elevada de vinil cianuro, que se aproxima claramente a la que se utiliza rutinariamente como matriz de polímero (una matriz de estireno-acrilo nitrilo

con una relación de 70-75 partes en peso de estireno a 25-30 partes en peso de acrílico nitrilo. Esto permite una mejora adicional de la capacidad de mezcla de los copolímeros de injerto de estireno con la matriz de polímero y de acuerdo con ello la preparación de masas moldeadas mejoradas.

Con preferencia, el copolímero de injerto de estireno presenta en este caso una estructura en gran medida esférica. Con preferencia, el diámetro medio d_{50} del copolímero de injerto de estireno es 25-2500 nm, de manera más preferida 30-2000 nm, de manera todavía más preferida 40-1000 nm, de manera todavía más preferida 50-750 nm, de manera todavía más preferida 60-500 nm, de manera todavía más preferida 70-400 nm, en particular 75-300 nm. El diámetro medio del copolímero de injerto de estireno puede ser también aproximadamente 75-200 nm, 75-150 nm, o 100-300 nm.

La distribución de los tamaños de las partículas del copolímero de injerto de estireno puede ser discrecional. Con preferencia, el 90 % de las partículas de copolímero de injerto de estireno presentan un tamaño, que está en un intervalo que no se desvía ± 75 % del diámetro medio del copolímero de injerto de estireno. Por lo tanto, cuando el copolímero de injerto de estireno presenta, por ejemplo, un diámetro medio de 120 nm, el 90 % de las partículas del copolímero de injerto de estireno presenta un tamaño que está en el intervalo de 30-210 nm.

De manera más preferida, el 90 % de las partículas del copolímero de injerto de estireno presenta un tamaño, que está en un intervalo que no se desvía ± 50 % del diámetro medio del copolímero de injerto de estireno, de manera todavía más preferida en el intervalo que no se desvía ± 25 % del diámetro medio del copolímero de injerto de estireno, en particular en un intervalo que no se desvía ± 15 % del diámetro medio del copolímero de injerto de estireno. Como se ha representado anteriormente, en el caso de utilización de bases de injerto B con diferentes diámetros medios, se pueden obtener opcionalmente también copolímeros de injerto de estireno bimodulares, trimodulares o incluso multimodulares.

Especialmente preferidos son copolímeros de injerto de estireno, en los que la base de injerto B es una base de injerto que contiene caucho y la funda de injerto A contiene al menos un monómero seleccionado del grupo que consta de estireno, alfa-metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con alquilo de C1-C8 y estireno sustituido en el núcleo con halógeno como componente A1 y al menos un acrilonitrilo o metacrilonitrilo como componente A2.

Se prefieren copolímeros de injerto de estireno, en los que la base de injerto B contiene más de 50 % en peso de caucho de dieno, y la funda de injerto A contiene estireno como componente A1 y acrilonitrilo como componente A2. También se prefieren copolímeros de injerto de estireno, en los que la base de injerto B contiene más de 50 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno y la funda de injerto A está constituida al menos hasta 50 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de estireno y acrilonitrilo (por lo tanto, de la suma de los componentes A1 y A2).

Muy especialmente preferidos son copolímeros de injerto de estireno, en los que la base de injerto B contiene de 90-100 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno y 0-10 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de estireno y la funda de injerto A está constituida al menos hasta 80 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de estireno y acrilonitrilo (por lo tanto, de la suma de los componentes A1 y A2). Muy especialmente preferidos son copolímeros de injerto de estireno, por ejemplo aquéllos en los que la base de injerto B está constituida por 90-100 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno y 0-10 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de estireno y la funda de injerto A comprende aproximadamente 80 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de estireno y aproximadamente 20 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de acrilonitrilo.

Con preferencia, la porción de monómeros residuales contenida en los copolímeros de injerto de estireno (por lo tanto, la porción conjunta de monómeros de estireno A1 y de monómeros de acrilonitrilo A2) es lo más baja posible.

De manera muy especialmente preferida, un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención contiene en cada caso con respecto a la porción de sustancia sólida:

30-50 % en peso de la funda de injerto A, que comprende 60-90 % en peso y 10-40 % en peso de acrilonitrilo,

50-70 % en peso de la base de injerto B, que comprende 90-100 % en peso de polibutadieno y -10 % en peso de estireno

en el que la porción conjunta de monómeros residuales es inferior a 600 ppm.

El copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención se utiliza mezclado con preferencia con otro o varios otros (co)polímeros termoplásticos (por lo tanto, combinados en mezclas de polímeros).

De acuerdo con ello, otro aspecto de la invención se refiere a una masa de moldeo que contiene un copolímero de

injerto de estireno de acuerdo con la invención así como al menos a otro componente de polímero termoplástico.

Tal masa moldeada contiene, debido a la porción más reducida de monómeros residuales en los copolímeros de injerto de estireno, también incluso menos monómeros residuales. Por lo tanto, la masa moldeada (y la pieza moldeada) son de olor más neutro que masas moldeadas comparables, que contienen un copolímero de injerto de estireno correspondiente, que no ha sido obtenido a través del procedimiento de acuerdo con la invención. Además, la masa de moldeo dispone de propiedades mecánicas y reológicas mejoradas, puesto que el copolímero de injerto de estireno, como se ha descrito anteriormente, mejorado a través de su porción elevada de monómeros de vinil cianuro, se mezcla con la matriz de polímero y se incrusta de manera más uniforme en los copolímeros de injerto de estireno.

La fabricación de las masas moldeadas de acuerdo con la invención a partir del copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención y al menos otro componente de polímero termoplástico se puede realizar de acuerdo con todos los procedimientos conocidos adecuados para ello. No obstante, con preferencia, la mezcla de los componentes se realiza a través de mezcla de la colada, por ejemplo por medio de extrusión común, amasado o laminación de los componentes. Esto se puede realizar a temperaturas en el intervalo de 160 a 400°C, con preferencia de 180 a 280°C. En una forma de realización preferida, el copolímero de injerto de estireno se aísla parcial o totalmente con anterioridad a partir de la dispersión acuosa obtenida en las etapas de fabricación respectivas.

Por ejemplo, el copolímero de injerto de estireno se puede mezclar como miga/polvo (por ejemplo, con una humedad residual de 1 a 40 % en peso, en particular de 20 a 40 %) con el polímero de la matriz, realizándose entonces durante la mezcla el secado completo de los copolímeros de injerto.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la masa moldeada contiene, además de un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención, al menos un copolímero de estireno.

De acuerdo con una forma de realización más preferida, la masa moldeada contiene, además de un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención, que comprende una funda de injerto A de 30-50 % en peso, que comprende 60-90 % en peso de estireno y 10-40 % en peso de acrilonitrilo; y una base de injerto B de 50-70 % en peso, que comprende 90-100 % en peso de polibutadieno y 0-10 % en peso de estireno, un copolímero de estireno-vinil cianuro.

Con preferencia, el copolímero de estireno-vinil cianuro presenta una relación en masa de estireno a vinil cianuro de entre 70 a 20 y 90 a 10, de manera más preferida de entre 70 a 30 y 80 a 20, en particular de entre 74 a 26 y 78 a 22.

De acuerdo con una forma de realización todavía más preferida, la masa moldeada contiene, además de un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención, un copolímero de estireno-acrilonitrilo (copolímero-SAN, SAN).

De acuerdo con una forma de realización todavía más preferida, la masa moldeada contiene, además de un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención, un copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación en masa de estireno a acrilonitrilo de 70:30 y 90:10.

De manera especialmente preferida, el copolímero de estireno-vinil cianuro presenta una relación de masa de estireno a vinil cianuro entre 70 a 30 y 80 a 20, en particular de entre 74 a 26 y 78 a 22, por ejemplo de aproximadamente 76 a 24. El copolímero de estireno - vinil cianuro, en particular el copolímero de estireno - acrilonitrilo, presenta con preferencia un peso medio molecular (Mw) de 50 a 250 kDa, de manera más preferida un peso molecular de 75 a 200 kDa, de manera todavía más preferida un peso molecular de 100 a 200 kDa. El técnico conoce numerosos procedimientos para calcular el peso medio molecular, tal como por ejemplo a través de cromatografía de permeación en gel (GPC), análisis de sedimentación por medio de centrifugación y viscosimetría (por lo tanto, determinación del comportamiento reológico en solución. Con preferencia, el peso medio molecular se puede determinar a través de viscosimetría, de manera que el peso medio molecular corresponde a la media de la viscosidad de la masa molar.

Con preferencia, la masa moldeada comprende al menos 50 % en peso de copolímero de estireno - vinil cianuro, de manera más preferida, la masa de moldeo comprende al menos 60 % en peso de copolímero de estireno - vinil cianuro, de manera todavía más preferida, la masa de moldeo comprende al menos 70 % en peso de copolímero de estireno - vinil cianuro, la masa de moldeo comprende al menos 80 % en peso de copolímero de estireno - vinil cianuro, en particular la masa de moldeo comprende al menos 95 % en peso de copolímero de estireno - vinil cianuro.

En este caso, el copolímero de estireno - vinil cianuro es uno como se ha definido anteriormente, por lo tanto de

manera muy especialmente preferida un copolímero de estireno - vinil cianuro con una relación en masa de estireno a vinil cianuro de entre 70 a 30 y 80 a 20 y un peso medio molecular (Mw) de aproximadamente 100 a 200 kDa.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, la masa moldeada contiene adicionalmente al menos un policarbonato, al menos un poliéster y al menos una poliamida.

Además, la masa moldeada de acuerdo con la invención puede contener uno o varios otros componentes. Así, por ejemplo, de manera opcional pueden estar contenidos uno o varios aditivos en la masa moldeada. Como se utilizan aquí, los conceptos "aditivo", "adyuvante", "sustancia de aportación" y "sustancia adicional" se pueden utilizar de forma intercambiable. Los aditivos pueden ser en el sentido más amplio todos los aditivos no polímeros. Con preferencia, un aditivo o bien presenta en condiciones normales (20°C, 1013 mbares, no mezclado con un disolvente) una textura del tipo de cera o de talco y/o presenta un peso molecular no mayor que 5 kDa, con preferencia no mayor que 1 kDa.

Un aditivo en el sentido de la presente invención puede ser cualquier aditivo, que se emplea para la utilización en masas moldeadas termoplásticas. Por ejemplo, el aditivo puede ser un agente de estabilización (por ejemplo, estabilizador de la luz (por ejemplo, un medio absorbente de la luz, una resorcina, salicilato, benzotriazol o benzofenona), un agente auxiliar del procedimiento, un colectivo de radiales o una transmisor de brillo.

También puede ser un antioxidante (por ejemplo, un derivado de hidroquinona, un derivado de tocoferol, un compuesto-Irganox, un antioxidante fenólico, un compuesto que contiene azufre), un quelante de metal, un agente antiestático (N,NBis(hidroxi)alquilamina o - alquilenamina, polietileno glicoléster, copolímeros de etileno diglicol y propileno diglicol (en particular copolímeros de dos bloques o de tres bloques de bloques de óxido de etileno y bloques de óxido de propileno) y mono y diestearatos de glicerina, así como sus mezclas), un adyuvante del flujo, un antiadherente, un ion de metal, un ácido grado, un colorante/pigmento (por ejemplo, negro de carbón industrial, dióxido de titanio, ftalocianuro, azul ultramarino, óxido de hierro, óxido de cinc u otro colorante inorgánico u orgánico), un agente de refuerzo, un agente espesante, un diluyente, un intermediario de la composición, una sustancia de relleno (por ejemplo, caolín, greda, talco, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, bolas de cristal, silicato, cuarzo, micáceo, mica, bentonita, feldespato, silicatos de calcio o grafito).

También puede ser un agente antigoteo (por ejemplo, politetrafluoretileno o poliestireno de alto peso molecular (Mw > 2000 kDa)), fibras (por ejemplo fibras de vidrio, nanotubitos de carbono), óxido de aluminio, un agente lubricante y de desmoldeo (por ejemplo, ácidos estearínicos, alcohol estearílico, éster de ácido estearínico, ceras de amida (bis-estearilamida), ceras de poliolefina o bien ácidos grasos en general más elevados, sus derivados y mezclas de ácidos grasos correspondientes con 12 a 30 átomos de carbono. etilen-bis-estearamida (por ejemplo, Irgawax, BASF, Ludwigshafen, Alemania) y/o un agente antiinflamable (por ejemplo, un agente antiinflamable que contiene halógeno y/o fósforo, hidróxido de magnesio).

A partir de las masas moldeadas de acuerdo con la invención se pueden producir, por medio de procedimientos estándar para el procesamiento de termoplásticos, piezas moldeadas, como por ejemplo a través de extrusión, fundición por inyección, moldeo por soplado (soplado de cuerpos huecos), prensado, sinterización, sinterización con prensa, embutición profunda o calandrado. De manera alternativa, la pieza moldeada se puede fabricar también por impresión-3D.

De acuerdo con ello, otro aspecto de la invención se refiere a una pieza moldeada obtenido a partir de una masa moldeada de acuerdo con la invención.

Tal pieza moldeada puede ser, por ejemplo, una pieza moldeada en gran medida sólida o una pieza de plástico elástica. Las piezas moldeada pueden ser, por ejemplo, productos semiacabados, láminas, fibras, espumas o placas. La pieza moldeada puede contener opcionalmente fibras, además de la masa moldeada de acuerdo con la invención, por lo tanto, puede estar reforzada con fibras.

Tal pieza moldeada contiene a través de la porción más reducida de monómeros residuales en la masa moldeada propiamente dicha que sirve de base, también una porción más reducida de monómeros residuales.

Por lo tanto, también la pieza moldeada es de olor más neutro que piezas moldeadas comparables, que han sido fabricada a partir de una masa moldeada correspondiente, que no ha sido obtenida a través del procedimiento de acuerdo con la invención. Además, la pieza moldeada dispone de propiedades mecánicas mejoradas, puesto que en la masa moldeada que sirve de base para la pieza moldeada, el copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la invención se mezcla, como se ha descrito anteriormente, mejorado a través de su porción elevada de monómeros de vinil cianuro en la superficie con la matriz de polímero y se incrusta de una manera más uniforme en los copolímeros de injerto de estireno.

La pieza moldeada puede ser también parte de un material compuesto, por lo tanto, por ejemplo, puede estar unido

con al menos una capa metálica, al menos una partícula de capa metálica. al menos una capa de madera, al menos una capa de plástico y/o al menos una partícula de plástico. De esta manera se puede conseguir opcionalmente también una estructura de sándwich.

5 Tales materiales compuestos se pueden obtener o bien fabricando en primer lugar la pieza moldeada de acuerdo con la invención y uniéndola a continuación con otro componente u otros varios componentes, pero también sólo indirectamente durante la fabricación del material compuesto.

10 De acuerdo con ello, otro aspecto de la invención se refiere a un material compuesto, que contiene una pieza moldeada de acuerdo con la invención.

Una pieza moldeada de acuerdo con la invención o un material compuesto de acuerdo con la invención puede ser incluso un producto o parte de un producto.

15 De acuerdo con ello, otro aspecto de la invención es un producto, que contiene una pieza moldeada de acuerdo con la invención y/o un material compuesto de acuerdo con la invención.

Los ejemplos experimentales indicados a continuación y las reivindicaciones sirven para la ilustración de la invención.

20 Ejemplos

1. Métodos de investigación empleados

25 En primer lugar se agrupan brevemente los métodos de investigación que se pueden emplear para la caracterización de los polímeros:

30 a) Tenacidad al impacto en probeta entallada [kJ/m²]: La tenacidad al impacto en probeta entallada se puede calcular en probetas (80 x 10 x 4 mm), fabricadas a través de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta 35 de 70°, a 23°C según ISO 179-1A (en la versión actual de 2014).

b) Capacidad de fluencia (MVR [ml/10 min]): La capacidad de fluencia se puede calcular en una colada de polímero a 220°C y 10 kg de carga según ISO 1133 (en la versión actual de 2014).

35 c) Tamaño de las partículas [nm]: Para la medición del tamaño medio en peso de las partículas d_w de las dispersiones de caucho de la base de injerto B y de la base de injerto aglomerada B se puede utilizar una centrífuga de discos DC 24000 de CPS Instruments Inc.

40 La medición se puede determinar en 17,1 ml de una solución acuosa de azúcar con un gradiente de densidad de sacarosa de 8 a 20 % en peso, para conseguir un comportamiento de flotación estable de las partículas. Un látex de polibutadieno con una distribución estrecha y un tamaño medio de las partículas de 405 nm se puede utilizar para la calibración. Las mediciones se pueden realizar con un número de revoluciones del disco de 24000 UpM a través de la inyección de 0,1 ml de una dispersión de caucho diluida (solución de sacarosa acuosa del 24 % en peso, que contiene aproximadamente 0,2-2 % en peso de partículas de caucho) en la centrífuga de discos, que contiene la solución acuosa de azúcar con un gradiente de densidad de sacarosa de 8 a 20 % en peso. Para la medición del tamaño medio en peso de las partículas d_w del copolímero de acción aglomerante con la centrífuga de discos DC 24000 de CPS Instruments Inc. se pueden utilizar 17,1 ml de una solución acuosa de azúcar con un gradiente de densidad de sacarosa de 3,5 a 15,5 % en peso, para conseguir un comportamiento de sedimentación estable de las partículas. Un látex de poliuretano (densidad de las partículas 1,098 g/ml) con una distribución estrecha y un tamaño medio de las partículas de 155 nm se puede utilizar para la calibración.

50 Las mediciones se pueden realizar con un número de revoluciones del disco de 24000 UpM a través de la inyección de 0,1 ml de una dispersión diluida del copolímero (fabricada a través de dilución de agua hasta un contenido de 1,2 % en peso) en la centrífuga de discos, que contiene la solución acuosa de azúcar con un gradiente de densidad de sacarosa de 3,5 a 15,5 % en peso. El cálculo del tamaño medio en peso de las partículas d_w y el diámetro medio en peso de las partículas d_{50} así como d_{10} y d_{90} se realiza por medio de la fórmula:

$$d_w = \text{suma} (n_i \cdot d_i^4) / \text{suma} n_i \cdot d_i^3)$$

60 en la que n_i es el número de las partículas con el diámetro d_i .

Los contenidos de sustancia sólida se pueden medir después del secado de las muestras a 180°C durante 25 min. en un armario de secado,

d) Comportamiento de brillo: Para la determinación del comportamiento de brillo se pueden fabricar, por medio de una máquina de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta de 70°C, plaquitas rectangulares con las dimensiones 60 mm x 40 mm x 2 mm a partir de la colada de polímero. El brillo de la superficie se puede medir a través de medición por reflexión de acuerdo con DIN 67530 (en la versión actual de 2014) con un ángulo de 20°.

e) Índice de amarillo YI: la determinación del valor-YI se puede realizar en plaquitas con las dimensiones 60 x 40 x 2, fabricada a través de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta de 70°C según el Método-ASTM E313-96 (combinación de tipo de luz / observador C/2°).

f) Índice de hinchamiento QI y contenido de gel [%]: Los valores para el contenido de gel se pueden calcular con el procedimiento de la jaula de alambre en tolueno (ver Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Parte 1, Página 307 (1961) Thieme Verlag Stuttgart). A partir de la dispersión acuosa de la base de injerto se puede fabricar a través de evaporación del agua una película. 0,2 g de esta película se pueden mezclar entonces con 50 g de tolueno. Al cabo de 24 horas se puede separar el tolueno fuera de la muestra hinchada y se puede pesar la muestra. Al cabo de 16 horas de secado de la muestra en el vacío a 110°C, se puede pesar entonces de nuevo. El índice de hinchamiento se determina a través de:

Índice de hinchamiento QI = [gel hinchado con tolueno antes del secado] / [gel después del secado]

El contenido de gel se determina a través de:

Contenido de gel = [Masa de la muestra secada en vacío] / [pesaje de la muestra antes del hinchamiento] x 100

2. Fabricación de los componentes y de las masas moldeadas

Fabricación y aglomeración de la base de injerto B

La fabricación de la base de injerto b se realiza a través de polimerización de la emulsión de acuerdo con el procedimiento de admisión. Como comonomero se utiliza estireno al 7 % en peso. Las polimerización de la emulsión se realiza en una reacción de 150 L a una temperatura de 67°C. 43120 g de la mezcla de monómeros (butadieno y estireno) se polimerizan a 67°C en presencia de 431,2 g de tert-dodecilmercaptano (DM), 311 g de estearato potásico, 82 g de persulfato potásico, 147 g de hidrógeno carbonato de sodio y 58400 g de agua totalmente desalinizada (agua-VE), obteniendo un látex de la base de injerto con un contenido de sustancia sólida de 41,5 % en peso. Los monómeros se añaden al reactor en la secuencia indicada a continuación:

En primer lugar, se realiza la adición de estireno en una cantidad de 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, dentro de 20 minutos. A continuación de la adición de estireno se realiza la adición de una primera parte del butadieno en una cantidad de 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, dentro de 25 minutos. La parte restante del butadieno, que corresponde al 86 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, se añade a continuación dentro de 8,5 horas. Se añade TDM al comienzo de la reacción de una vez. El rendimiento es ≥ 95 %.

La base de injerto B obtenida presenta un contenido de estireno de 7 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, un contenido de gel de 76,6 % en peso, una índice de hinchamiento de 22, un d_{10} de 71 nm, un d_{50} de 84 nm y un d_{90} de 100 nm.

Para la aglomeración se colocaron en un matraz de cuatro cuellos de 10 litros con agitador metálico 4792,39 g de dispersión acuosa de la base de injerto B (contenido en base de injerto: 43,18 %) y 347,61 g de sal totalmente desalinizada (agua-VE). Este preparado se calentó en un baño de agua equipado con espiral de refrigeración y un tamiz de inmersión y se agitó a 180 revoluciones por minuto (UpM). A ello se añadieron durante un periodo de tiempo de 25 min. 110,49 g de Agglonal 574 en 323,75 g de agua-VE. A ello se añadieron 17,94 g de estearato potásico en otros 1311,10 g de agua-VE. Luego se reagitaron a 180 UpM. La producción y la utilización de Agglonal se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2014/170406, WO 2014/170407 y PCT/EP2014/057826.

Una base de injerto B correspondiente se puede obtener también a partir de fuente comercial.

Copolímero de injerto de estireno

Para la comparación directa de copolímeros de injerto de estireno habituales se fabricaron copolímeros de injerto de etileno, que han sido producidos de forma comparable y se diferencian solamente por la adición de monómeros:

- a) por medio de un procedimiento de fabricación habitual, sin modificación de la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros (ensayo comparativo);
 b) por medio de un procedimiento de fabricación, en el que la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 se reduce al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros; y
 c) por medio de un procedimiento de fabricación, en el que la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 se reduce al final del periodo de tiempo de la adición de monómeros y se realiza una adición siguiente de monómeros de vinil cianuro A2.

a) Sin modificación de la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros (ensayo comparativo, fabricación habitual)

A la base de injerto aglomerada B se añadieron, para excitar la polimerización de injerto, 2,36 g de peroxodisulfato potásico en 100,00 g de agua-VE. En este caso se agitó a 220 UpM. Se realizó la adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo A2 de acuerdo con el siguiente esquema representado en la Tabla 1:

Tabla 1. Adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo A2 sin modificación de la relación en masa

Admisión	Tiempo de admisión [min]	Masa de estireno añadida [g]	Masa de acrilonitrilo añadida [g]	Relación en masa de estireno-acrilonitrilo
A	34	262,40	65,60	80:20
B	120	787,20	196,80	80:20

La admisión a fue realizada en este caso a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM. Después de la admisión de a, se polimerizaron a continuación en el transcurso de 10 min. a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM.

La admisión b se realizó en este caso a una temperatura ascendente linealmente de 68°C a 80°C bajo agitación a 220 UpM. De esta manera resulta una relación en masa integrada sobre todo el tiempo de la admisión de los monómeros de estireno a acrilonitrilo de 80 a 20.

Para terminar la polimerización de injerto, se añadieron bajo agitación otros 2,36 g de peroxodisulfato potásico en 100,00 g de agua-VE y se polimerizaron a continuación en el transcurso de 60 min, a 80°C bajo agitación. Además, se añadieron bajo agitación 64,00 g del antioxidante Wingstay L. A continuación se precipitaron de manera habitual con una solución de sulfato de magnesio aproximadamente al 1 % en peso. Después de la filtración del copolímero de injerto se lavó el precipitado dos veces con agua desmineralizada y se continuó procesando por medio de una extrusora de desagüe de acuerdo con los documentos WO 2004/028781 o bien WO 2009/103714.

b) Reducción de la relación en base de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros.

Se procedió de acuerdo con el procedimiento descrito en a), con la diferencia de que la adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo se realizó de acuerdo con el siguiente esquema representado en la Tabla 2:

Tabla 2. Adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo A2 con gradiente de la relación en masa

Admisión	Tiempo de admisión [min]	Masa de estireno añadida [g]	Masa de acrilonitrilo añadida [g]	Relación en masa de estireno-acrilonitrilo
a	34	282,34	45,92	86:14
b1	40	268,70	59,04	82:18
b2	40	256,10	72,16	78:22
b3	30	242,46	85,28	74,26

La admisión a fue realizada en este caso a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM. Después de la admisión de a, se polimerizó a continuación en el transcurso de 10 min. a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM.

Las adiciones b1-3 se realizaron en este caso a una temperatura ascendente linealmente en total en el transcurso de estos tiempos de admisión de 68°C a 80°C bajo agitación a 220 UpM.

De esta manera resulta una relación en masa integrada sobre todo el tiempo de admisión de los monómeros de estireno a acrilonitrilo de 80 a 20.

c) Reducción de la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros y adición siguiente de monómeros de vinil cianuro A2.

Se procedió de acuerdo con el procedimiento descrito en a) y b), con la diferencia de que la adición de los monómeros se estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo se realizó de acuerdo con los siguientes esquemas representados en la Tabla 3:

Tabla 3. Adición de los monómeros de estireno A1 y de los monómeros de acrilonitrilo A2 con gradiente de la relación en masa con adición siguiente de monómero de acrilonitrilo durante 10 min.

Admisión	Tiempo de admisión de estireno [min]	Masa de estireno añadida [g]	Tiempo de admisión de acrilonitrilo [min]	Masa de acrilonitrilo añadida [g]	Relación en masa estireno : acrilonitrilo
a	34	282,34	34	45,92	86:14
b1	40	268,70	40	59,04	82:18
b2	40	256,10	40	72,16	78:22
b3	30	242,46	40	85,28	74:26

La admisión a fue realizada en este caso a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM. Después de la admisión de a, se polimerizó a continuación en el transcurso de 10 min. a una temperatura de 68°C y bajo agitación a 220 UpM.

Las adiciones b1-3 se realizaron en este caso a una temperatura ascendente linealmente en total en el transcurso de estos tiempos de admisión de 68°C a 80°C bajo agitación a 220 UpM.

En los últimos 10 minutos del tiempo de admisión, como se puede deducir a partir de la Tabla 3, solamente se añadieron monómeros de acrilonitrilo A2, no pero no ya monómeros de estireno A1. De esta manera resulta una relación en masa, integrada sobre todo el tiempo de admisión de los monómeros de estireno a acrilonitrilo de 80 a 20.

De acuerdo con este modo de proceder se fabricaron preparados, en los que en los últimos 10 min., 20 min., 30 min. del tiempo de adición sólo se añadieron monómeros de acrilonitrilo A2, pero no ya monómeros de estireno A1.

Copolímeros termoplásticos

Copolímeros estadísticos de estireno y acrilonitrilo (copolímeros-SAN) con una relación de estireno a acrilonitrilo de 76:24 con un índice de viscosidad de 64 ml/g (concentración 5 g/l medida en dimetilformamida a 20°C) y una tasa de flujo de fusión MVR de 64 [ml/10 min], medida a 220°C y 10 kg de carga según ISO 1133 (versión actual de 2014), fabricados a través de polimerización de solución radical.

Aditivos

Aceite de silicona polidimetilsiloxano con una viscosidad cinemática de 30.000 mm²/s

Masas moldeadas termoplásticas de polímero-SAN y copolímero de injerto de estireno

El polímero-SAN y un copolímero de injerto de estireno mencionado anteriormente se mezclaron en una extrusores de doble tornillo sin fin con un diámetro del árbol de 25 mm. En la zona de extrusión se ajustó la temperatura a 200 a 250°C y se realizó el procesamiento a 700 UpM de la extrusora de doble tornillo sin fin.

El tamaño del lote para todos los ejemplos era 4 kg. Con las masas de moldeo-ABS obtenidas se realizaron ensayos para la determinación de la capacidad de flujo (MVR), de la tenacidad al impacto en probeta entallada, del Índice de Amarillo (YI) y del brillo de la superficie. En este caso, se aplicaron los métodos de ensayo indicados anteriormente.

3. Resultados de las mediciones

Para las masas moldeada se consiguieron los siguientes resultados en dos series de ensayos independientes:

Tabla 4. Serie de ensayos 1. En este caso se emplearon 33 % en peso de caucho injertado, 66 % en peso de SAN y 1 % en peso de Stabi-batch

Propiedad	Fabricación de copolímero injertado de estireno				
	Relación en masa A1:A2 constante (comparación)	Gradiente de la relación en masa A1:A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 10 min adición de A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 20 min adición de sólo A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 30 min adición de sólo A2
Resiliencia en probeta entallada Charpy RT [kJ/m ²]	28,3	28,3	30,4	30,6	35,1
Resiliencia en probeta en tallada Charpy -20°C [kJ/m ²]	8,56	8,97	10,9	9,34	8,95
Fluencia (MVR) [ml/10 min]	10,32	10,45	10,72	10,77	10,43
Índice amarillo (YI)	20,5	19,2	20,2	21,2	23,3
Brillo superficial 20°	81,8	82,1	89,9	81,3	79,4
Monómero residual de estireno [ppm]	600	470	440	440	430
Monómero residual de acrilonitrilo [ppm]	3	3	3	3	4
Contenido de caucho [% en peso]	34,5	34,7	34,9	35,0	34,7

5

Tabla 5. Serie de ensayos 2. En este caso se emplearon 35 % en peso de caucho injertado, 64 % en peso de SAN y 1 % en peso de Stabi-batch

10

Propiedad	Fabricación de copolímero injertado de estireno				
	Relación en masa A1:A2 constante (ensayo comparativo)	Gradiente de la relación en masa A1:A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 10 min adición de sólo A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 20 min adición de sólo A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 30 min adición de sólo A2
Resiliencia en probeta entallada Charpy RT [kJ/m ²]	30,3	30,1	33,4	33,1	36,9
Resiliencia en probeta en tallada Charpy -20°C [kJ/m ²]	11,0	10,8	11,4	11,3	11,4
Fluencia (MVR) [ml/10 min]	9,09	9,70	9,18	9,51	9,33
Índice amarillo (YI)	19,8	18,5	19,9	19,6	22,4
Brillo superficial 20°	84,7	83,2	82,8	82,5	80,8
Monómero residual de estireno [ppm]	630	490	460	430	450
Monómero residual de acrilonitrilo [ppm]	3	3	3	3	4
Contenido de caucho [% en peso]	36,9	36,3	37,4	37,1	36,4

A partir de los datos experimentales (ver las Tablas 4 y 5) se muestra claramente que las masas moldeadas, que han sido fabricadas de forma comparable, y que sólo se diferencian por la adición de monómeros (consistente sin modificación o gradiente, con o sin adición exclusiva de acrilonitrilo al final del tiempo de admisión) tienen propiedades físicas y químicas comparables como tenacidad al impacto de probeta entallada a temperatura ambiente (RT) y -20°C, capacidad de flujo, Índice de Amarillo, brillo de la superficie y porción de caucho.

En cambio, si el contenido de monómeros residuales de estireno en la masa moldeada se ha reducido a través del gradiente de la adición en una medida significativa de 600 a 470 ppm o bien de 630 a 490 ppm, por lo tanto, es aproximadamente un 22 % menor que en la masa moldeada de los polímeros de injerto de estireno, que han sido fabricados por medio de un procedimiento de fabricación habitual sin modificación de la relación en masa de A1 : A2. A través de una adición de acrilonitrilo sin más adición de estireno en los últimos 10 minutos del tiempo de admisión, se reduce el contenido de monómeros residuales de estireno incluso en torno a aproximadamente 27 % frente a la masa moldeada de los copolímeros de injerto de estireno, que han sido fabricados por medio de un procedimiento de fabricación habitual sin modificación de la relación en masa de A1 : A2. Por lo tanto, se consigue aquí una mejora adicional de aproximadamente 5 %.

Puesto que el contenido de monómeros residuales de acrilonitrilo permanece aproximadamente igual, la reducción del contenido de monómeros residual en general (por lo tanto, monómeros residuales de estireno y de acrilonitrilo) es igualmente alto.

A través de la reducción del contenido de monómeros residuales, se reduce también la cantidad de monómeros residuales volátiles liberados, de manera que se liberan menos monómeros residuales con olor perceptible. Por lo tanto, masas moldeadas de acuerdo con la invención son más bien de olor más neutro que las masas moldeadas comparables, que han sido fabricadas con adición constante de estireno y acrilonitrilo.

Se ha reconocido que las modificaciones representadas del contenido de monómeros residuales sólo proceden de las modificaciones del contenido de monómeros residuales en los copolímeros de injerto de estireno, pero representan modificaciones del contenido de monómeros residuales en toda la masa moldeada. Por lo tanto, las modificaciones en los propios copolímeros de injerto de estireno son todavía más claras.

De manera sorprendente, se ha podido mostrar, además, que el contenido reducido en monómeros residuales no sólo se ha conseguido a través de la mayor facilidad de retirada de monómeros de vinilcianuro A2 desde los copolímeros de injerto de estireno. También el contenido de monómeros residuales se ha podido reducir claramente ya en la dispersión no-purificada, que contiene estos copolímeros de injerto de estireno, a través del procedimiento de acuerdo con la invención.

A tal fin, se compararon dispersiones que contienen copolímeros de injerto de estireno, que fueron fabricadas por medio de un procedimiento de fabricación habitual, con aquéllas que fueron fabricadas por medio de un procedimiento con un gradiente de la admisión de monómeros de 16 a 24 % en peso de acrilonitrilo y 84 a 76 % en peso de estireno (ver la Tabla 6):

Tabla 6. Serie de ensayos 3.

Propiedad	Fabricación de copolímero injertado de estireno				
	Relación en masa A1:A2 constante (ensayo comparativo)	Gradiente de la relación en masa A1:A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 10 min adición de A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 20 min adición de sólo A2	Gradiente de la relación en masa A1:A2, al final 30 min adición de sólo A2
Monómeros residuales de estireno [ppm]	3700	3200	2700	2300	1500
Monómeros residuales de acrilonitrilo [ppm]	130	250	180	570	400
Monómeros residuales de butadieno [ppm]	<10	<1	<10	<10	<10
Monómeros residuales de etilbenceno [ppm]	10	10	10	10	10

Suma total de los monómeros residuales [ppm]	3840	3460	2890	2880	1910
--	------	------	------	------	------

5 El contenido total de monómeros residuales en la dispersión se redujo través del gradiente de la admisión en una medida significativa de 3840 a 3460 ppm, por lo que es aproximadamente un 10 % menor que en la dispersión, los copolímeros de injerto de estireno, que fueron producidos por medio de un procedimiento habitual sin modificación de la relación de masas A1 : A2.

10 A través de una adición de acrilonitrilo sin más adición de estireno en los últimos 10 minutos del tiempo de admisión, se reduce el contenido total de monómeros residuales, incluso aproximadamente un 24 % frente a la dispersión, los copolímeros de injerto de estireno, que fueron producidos por medio de un procedimiento de fabricación habitual sin modificación de la relación en masa de A1 : A2. Por lo tanto, se consigue aquí una mejora adicional de aproximadamente 14 %.

15 Por lo tanto, las dispersiones de acuerdo con la invención tienen un olor más neutro que las dispersiones comparables, que fueron fabricadas por medio de un procedimiento de fabricación habitual con adición simultánea de estireno y acrilonitrilo.

20 Lo mismo se aplica para las piezas moldeadas fabricadas a partir de las masas moldeadas de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de copolímeros de injerto de estireno, que comprende las siguientes etapas:

- (i) preparación y aglomeración de la base de injerto B presente en una emulsión:
- (ii) adición de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 a la base de injerto B durante un periodo de tiempo definido de la adición de monómeros;
- (iii) copolimerización de injerto simultánea de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 sobre la base de injerto B aglomerada, en la que

en la que en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 y de monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros al final, según la invención en el último quinto, del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos 10 % menor que la relación en masa de los monómeros de los componentes de la adición de monómeros integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de monómeros.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (iii) se conecta la etapa (iv), en el que está comprendida la

- (iv) adición de monómeros de vinil cianuro A2 y copolimerización de injerto de éstos sobre la base de injerto B aglomerada, sin añadir monómeros de estireno A1.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la base de injerto B es una base de injerto que contiene caucho, con preferencia en el que la base de injerto B contiene más de 50 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de caucho de dieno o de caucho de copolímero de dieno vinilo, en particular en el que la base de injerto B contiene más de 50 % en peso, con respecto a la porción de sustancia sólida, de polibutadieno.

4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los monómeros de estireno A1 están seleccionados del grupo que consta de estireno, α -metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con alquilo de C₁-C₈, o mezclas de dos o más de ellos, en particular en el que los monómeros de estireno A1 es estireno.

5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los monómeros de vinil cianuro A2 son acrilonitrilo, metacrilonitrilo o mezclas de ellos, pero en particular acrilonitrilo.

6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinilcianuro A2, integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de los monómeros, está entre 50:50 y 95:5, con preferencia 60:40 y 90:10, de manera más preferida entre 65:35 y 90:10, en particular entre 70:30 y 85:15.

7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 de la adición de monómeros en el último quinto del periodo de tiempo de la adición de monómeros es al menos un 20 % menor que la relación en masa, integrada sobre todo el periodo de tiempo de la adición de los monómeros, en particular en el último quinto del periodo de tiempo de adición de los monómeros es al menos 25 % menor que la relación en masa sobre todo el periodo de tiempo de la adición de los monómeros.

8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (ii) la relación en masa de monómeros de estireno A1 a monómeros de vinil cianuro A2 se reduce de forma continua durante todo el periodo de tiempo de la adición de los monómeros.

9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación en masa de la base de injerto B a la fuente de injerto de los monómeros de estireno A1 y los monómeros de vinil cianuro está entre 80:20 y 20:80, con preferencia entre 70:30 y 30:70, de manera más preferida entre 70:30 y 50:50, en particular entre 58:42 y 62:38.

10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los copolímeros de injerto de estireno después de la polimerización de los monómeros de estireno A1 y los monómeros de vinil cianuro A2 se ponen en contacto con solución salina acuosa, en particular en el que los copolímeros de injerto de estireno se separan a continuación desde la solución salida acuosa.

11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los monómeros de vinil cianuro A2 no polimerizados son separados a continuación de la solución salina acuosa y los monómeros de vinilcianuro A2 separados se reutilizados, dado el caso, para la adición según las etapas (ii) o (iv).

12.- Copolímero de injerto de estireno, que se puede obtener de acuerdo con una procedimiento según una

cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5 13.- Masa moldeada, que contiene un copolímero de injerto de estireno de acuerdo con la reivindicación 12 así como al menos otro componente de polímero termoplástico, con preferencia un copolímero de estireno, en particular un copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación en masa de estireno a acrilonitrilo entre 70:30 y 90:10.

14.- Masa moldeada de acuerdo con la reivindicación 13, en la que la masa moldeada contiene adicionalmente al menos un policarbonato, al menos un poliéster o al menos una poliamida.

10 15.- Pieza moldeada obtenida a partir de una masa moldeada de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 ó 14.