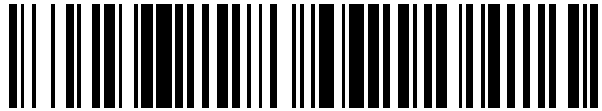


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 816**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08L 55/02** (2006.01)

**C08K 5/098** (2006.01)

**C08K 5/20** (2006.01)

**B33Y 70/00** (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2017 PCT/EP2017/056212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17158075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2017 E 17710744 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3430080**

54 Título: **Materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros vinilaromáticos para la impresión 3D**

30 Prioridad:

**17.03.2016 EP 16160891**

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

**08.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 772 816 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros vinilaromáticos para la impresión 3D

5 La invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros vinilaromáticos con relación de tenacidad/viscosidad mejorada para la impresión 3D, así como al uso de los materiales de moldeo mencionados anteriormente para la impresión 3D así como para la producción de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D.

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

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

25 El documento EP-A 1497093 describe un procedimiento para la producción de un prototipo de una pieza moldeada por inyección de plástico a partir de un material termoplástico, que se inyecta licuado en un molde hasta que rellena su espacio hueco y tras endurecer, forma el prototipo. El prototipo se produce a este respecto a través de "Fused Deposition Modeling" (modelado por deposición fundida), un método de impresión 3D especial. El material termoplástico se selecciona de: ABS, policarbonato, poliestireno, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, PPS, PPE, PEEK, PEAK y mezclas de los mismos, preferentemente es ABS. Para evitar fenómenos de contracción se usan preferentemente materiales termoplásticos amorfos.

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

35 El material termoplástico contiene un polímero de base, seleccionado del grupo que consiste en: polietersulfonas, polieterimidias, polifenilsulfonas, polifenilenos, policarbonatos, polisulfonas, poliestirenos, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, nailon, polieteretercetonas y ABS, y del 0,5 al 10 % en peso de un agente de desmoldeo de silicona. Preferentemente se usa como polímero de base polietersulfona y mezclas de ésta con poliestireno (del 3 al 8 % en peso). Para evitar la contracción se usan preferentemente polímeros amorfos, y dado el caso, materiales de relleno habituales.

40 En el documento US 2009/0295032 se proponen materiales de ABS modificados para la impresión 3D. Los materiales de ABS se modifican mediante monómeros, oligómeros o polímeros adicionales, en particular acrilatos. A modo de ejemplo se mencionan combinaciones de ABS/poli(estireno-acrilonitrilo) modificadas con MMA, en particular CYCOLAC ABS MG 94. Las proporciones de los componentes y la viscosidad de las combinaciones no se indican. Los materiales mencionados anteriormente son sin embargo con frecuencia demasiado quebradizos para la impresión 3D y requieren mejoras en relación a la tenacidad, así como su olor. Además de ello, en el caso de los materiales del estado de la técnica con frecuencia también la viscosidad es demasiado alta en las condiciones del índice de flujo de fusión con bajas velocidades de cizallamiento e igualmente requiere mejoras.

45 El documento WO 2015/091817 divulga materiales de moldeo termoplásticos para la impresión 3D con una relación mejorada de tenacidad/viscosidad, que se basan en copolímeros vinilaromáticos modificados con respecto a la resistencia al impacto, en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo-(SAN). Como modificador de la resistencia al impacto se emplean preferentemente cauchos de injerto de ABS. Para la producción de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D, los materiales de moldeo mencionados anteriormente pueden contener aditivos y/o adyuvantes habituales tales como estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y de desmoldeo, colorantes tales como tintes y pigmentos, cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, agentes de nucleación, plastificantes etc. en cantidades de preferentemente el 0,1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 10 % en peso. Como agentes lubricantes y de desmoldeo son adecuados por ejemplo ácidos grasos de cadena larga tales como ácido esteárico o ácido behénico, sus sales (por ejemplo estearato de Ca o Zn) o ésteres (por ejemplo estearato de estearilo o tetraestearato de pentaeritritol) así como derivados de amida (por ejemplo etilénbisestearilamida), que pueden emplearse en cantidades de hasta el 1 % en peso. No se dan ejemplos de ello.

65 Muchos de los materiales de moldeo mencionados anteriormente no son adecuados para la producción de

filamentos para la impresión 3D o al menos requieren mejoras, dado que su calidad o estabilidad dimensional es insuficiente.

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar materiales termoplásticos con poco olor, mejorados, (materiales de moldeo) para la impresión 3D, que son adecuados también para la producción de filamentos con estabilidad dimensional para la impresión 3D y cuyas propiedades mecánicas son constantes a este respecto. El objetivo se consiguió mediante la adición de una combinación específica de agente lubricante y de desmoldeo.

10 Es objeto de la invención un material de moldeo termoplástico para la impresión 3D que contiene (que se compone de) una mezcla de los componentes A, B1, B2 y C:

A: del 92,9 al 98,59 % en peso de al menos un polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A, que se compone de los componentes a y b:

15 a: del 40 al 90 % en peso de al menos un copolímero vinilaromático a con una masa molar media Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado del grupo que consiste en: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, polímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo, en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo;

20 b: del 10 al 60 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de la resistencia al impacto, de, con respecto a b:

b1: del 20 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:

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

30 b12: del 0 al 30 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);

b13: del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros de reticulación polifuncionales;

b2: del 10 al 80 % en peso de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:

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

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

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

45 dando como resultado la suma de a y b el 100 % en peso,

50 B1: del 1,2 al 3,5 % en peso de al menos una, preferentemente una, amida o derivado de amida de al menos un ácido graso superior saturado con 14 a 22, preferentemente del 16 al 20, átomos de C, preferentemente de una amida o derivado de amida del ácido esteárico o behénico, de manera especialmente preferente etilenbisestearilamida,

55 B2: del 0,2 al 0,6 % en peso de al menos una, preferentemente una, sal de un ácido graso superior saturado con 14 a 22, preferentemente del 16 al 20, átomos de C, preferentemente una sal de calcio, magnesio o zinc del ácido esteárico o behénico, de manera especialmente preferente estearato de magnesio,

60 C: del 0,01 al 3 % en peso de uno o varios adyuvantes C seleccionados del grupo que consiste en: estabilizadores, retardadores de la oxidación y agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta;

dando como resultado la suma de los componentes A, B1, B2 y C el 100 % en peso.

65 En general, la viscosidad (medida según la norma ISO 11443:2014) del material de moldeo de acuerdo con la invención a velocidades de cizalladura de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no asciende a más de  $1 \times 10^5$  Pa\*s y el índice de fluidez en volumen (Melt Volume Rate) (MVR, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 220 °C y 10 kg de carga) a más de 6 ml/10 min.

La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b11, b12 y dado el caso b13, así como la suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes b21 y b22 da siempre como resultado el 100 % en peso.

5 La determinación de la masa molar promedio en peso  $M_w$  tiene lugar por medio de CPG (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como patrón polimérico) con detección UV (norma DIN EN ISO 16014-5:2012-10).

10 El material de moldeo termoplástico empleado de acuerdo con la invención puede contener asimismo dado el caso como componente D uno o varios aditivos y/o adyuvantes D habituales, distintos de los componentes B1, B2 y C, tales como colorantes, tintes y pigmentos, cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, agentes de nucleación, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes protectores contra la llama etc.

15 Su porcentaje, por regla general, no es superior a 30 partes en peso, preferentemente no más de 20 partes en peso, de manera especialmente preferente no más de 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del material de moldeo a partir de los componentes A, B1, B2 y C.

El componente D no es un adyuvante lubricante y de desmoldeo.

20 Preferentemente es un material de moldeo de acuerdo con la invención que se compone de una mezcla de los componentes A, B1, B2 y C.

25 En el sentido de la presente invención ha de entenderse por impresión 3D la producción de cuerpos moldeados tridimensionales con ayuda de un dispositivo adecuado para la impresión 3D (impresora 3D). En el caso de la impresora 3D usada de acuerdo con la invención se trata en particular de una impresora 3D adecuada para el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM).

30 El procedimiento FDM es un procedimiento de disposición por capas en fundido en el que se licuan filamentos de un material de moldeo adecuado para la impresión 3D mediante calentamiento en la impresora 3D, después el material de moldeo licuado se aplica mediante extrusión con una boquilla de calentamiento que mueve libremente en el plano de fabricación por capas sobre una plataforma de construcción móvil (lecho de impresión) o una capa precedente del material de moldeo, y entonces se solidifica el material conformado, dado el caso mediante enfriamiento.

35 Se prefiere un material de moldeo de acuerdo con la invención tal como se describe anteriormente que contiene (que se compone de):

40 del 93,5 al 98,2 % en peso de componente A,  
del 1,5 al 3,0 % en peso de componente B1,  
del 0,25 al 0,5 % en peso de componente B2, y  
del 0,05 al 3 % en peso de componente C.

Se prefiere especialmente un material de moldeo de acuerdo con la invención tal como se describe anteriormente que contiene (que se compone de):

45 del 95,1 al 97,95 % en peso de componente A,  
del 1,7 al 2,5 % en peso de componente B1,  
del 0,3 al 0,4 % en peso de componente B2, y  
del 0,05 al 2 % en peso de componente C.

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

#### Polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A (componente A)

55 Preferentemente, en el polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A, el porcentaje del componente a asciende a del 50 al 88 % en peso y el porcentaje del modificador de la resistencia al impacto b del 50 al 12 % en peso. De manera especialmente preferente, en la mezcla polimérica A, el porcentaje del polímero a asciende a del 55 al 85 % en peso y el porcentaje del modificador de la resistencia al impacto b del 45 al 15 % en peso.

60 De manera muy especialmente preferente, en la mezcla polimérica A el porcentaje del polímero a asciende a del 65 al 85 % en peso y el porcentaje del modificador de la resistencia al impacto b del 35 al 15 % en peso.

#### Copolímero vinilaromático a

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

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

Como copolímero vinilaromático a se emplean de acuerdo con la invención copolímeros vinilaromáticos, seleccionados del grupo que consiste en: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, polímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo.

En el caso de los copolímeros vinilaromáticos a se trata preferentemente de polímeros amorfos.

Preferentemente se usan como copolímero vinilaromático a copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y copolímeros de  $\alpha$ -metil-estireno-acrilonitrilo (AMSAN), en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

Copolímeros de SAN y copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) empleados de acuerdo con la invención como copolímero vinilaromático a pueden obtenerse mediante polimerización de en general del 18 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo (AN), y del 82 al 65 % en peso, preferentemente del 80 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 78 al 65 % en peso de estireno (S) o  $\alpha$ -metilestireno (AMS), dando como resultado la suma de estireno o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo el 100 % en peso. Se prefieren especialmente copolímeros de SAN a de la composición mencionada anteriormente.

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

Copolímeros de SMMA empelados de acuerdo con la invención como copolímero vinilaromático a pueden obtenerse mediante polimerización de en general del 18 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso de metacrilato de metilo (MMA), y del 50 al 82 % en peso, preferentemente del 80 al 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MMA el 100 % en peso.

Copolímeros de SMSA empelados de acuerdo con la invención como polímero a pueden obtenerse mediante polimerización de en general del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso anhídrido de ácido maleico (MSA), y del 60 al 90 % en peso, preferentemente del 80 al 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MSA el 100 % en peso.

El copolímero vinilaromático a tiene un índice de viscosidad VZ (determinada según la norma DIN 53 726 a 25 °C, en una solución al 0,5 % en peso del polímero a en dimetilformamida) de 50 a 120, preferentemente de 52 a 100 y de manera especialmente preferente de 55 a 80 ml/g. Los copolímeros vinilaromáticos a se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en disolución, en suspensión, por precipitación o en emulsión, prefiriéndose la polimerización en masa y en disolución. Los detalles de estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser München 1996, pág. 104 y siguientes así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (Eds., J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, UK, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

Los copolímeros comerciales de SAN tales como, por ejemplo, Luran® de la empresa Ineos Styrolution (Frankfurt) son adecuados como copolímeros de SAN. Preferentemente se usan copolímeros de SAN con una relación S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 67/33 y una MVR (medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 10 ml/10 min, como por ejemplo, Luran 368.

Además, preferentemente se usan copolímeros de SAN con una relación S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 65/35 y una MVR (medida según ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 8 ml/10 min, como por ejemplo, Luran M60, Luran VLL1970, Luran 25100, Luran VLP y Luran VLR; entre los copolímeros de SAN mencionados anteriormente se prefieren especialmente aquellos con una MVR de al menos 10 ml/10 min.

#### 60 Copolímero de injerto b (modificador de la resistencia al impacto)

El copolímero de injerto b empleado de acuerdo con la invención forma una fase blanda con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de  $< 0$  °C, preferentemente  $< -20$  °C, de manera especialmente preferente  $< -40$  °C.

65 El tamaño de partícula del copolímero de injerto o modificador de la resistencia al impacto b empleado de acuerdo con la invención asciende en general a al menos 50 nm y como máximo a 10  $\mu$ m, preferentemente de 60 nm a 5  $\mu$ m,

de manera especialmente preferente de 80 nm a 3  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente de 80 nm a 2  $\mu\text{m}$ .

A este respecto, el tamaño de partícula se refiere al diámetro de partícula medio  $d_{50}$ .

5 La determinación del diámetro de partícula medio  $d_{50}$  puede determinarse mediante medición de ultracentrífuga (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)).

De acuerdo con una forma de realización particular se emplean copolímeros de injerto o modificadores de la resistencia al impacto b con distribuciones del tamaño de partícula bimodales, trimodales o multimodales.

10 De acuerdo con la invención se emplea al menos un copolímero de injerto b como modificador de la resistencia al impacto con

15 b1: del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 85 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 50 al 80 % en peso, de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:

20 b11: del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 75 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 80 al 100 % en peso, de al menos un dieno conjugado, en particular butadieno,

b12: del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 20 % en peso, de al menos un comonomero adicional seleccionado de: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI), preferentemente estireno y  $\alpha$ -metilestireno, de manera especialmente preferente estireno;

25 b13: del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5, de manera especialmente preferente del 0,02 al 2 % en peso, de uno o varios monómeros de reticulación, polifuncionales,

30 b2: del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60, de manera especialmente preferente del 15 al 55 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 50 % en peso de una capa de injerto, obtenida mediante polimerización de:

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

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

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

Como dienos conjugados (b11) se tienen en cuenta dienos con 4 a 8 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, piperileno y cloropreno o mezclas de los mismos. Preferentemente se usan butadieno o isopreno o mezclas de los mismos, de manera muy especialmente preferente butadieno.

45 Cauchos de dieno b1 son por ejemplo homopolímeros de los dienos conjugado b11 mencionados anteriormente, copolímeros de tales dienos b11 entre sí, copolímeros de tales dienos con acrilatos b11, en particular acrilato de n-butilo, y copolímeros de tales dienos con los comonomeros b12 seleccionados de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo metacrilato de metilo (MMA), anhídrido de ácido maleico (MSA) y N-fenilmaleinimida (N-PMI).

50 Cauchos de dieno preferidos son cauchos de butadieno, butadieno-estireno, butadieno-metacrilato de metilo, butadieno-acrilato de n-butilo, butadieno-acrilonitrilo y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) comercialmente disponibles; se prefieren especialmente cauchos de ABS; de manera muy especialmente preferente se emplea como caucho de dieno b1 un caucho de butadieno.

55 Monómeros de reticulación b13 son monómeros que contienen dos o más dobles capaces de copolimerizar tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triciclodecenílico tales como acrilato de triciclodecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de diciclopentadienilo (DCPA). Ésteres del alcohol triciclodecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo se prefieren.

65 Preferentemente no se emplean monómeros de reticulación b13.

En el caso de los copolímeros de injerto o modificadores de la resistencia al impacto b mencionados anteriormente

## ES 2 772 816 T3

se trata preferentemente de modificadores de la resistencia al impacto de acrilonitrilo-butadieno-estireno-(ABS).

El modificador de la resistencia al impacto b empleado de acuerdo con la invención es de manera especialmente preferente un modificador de la resistencia al impacto de ABS b con

- 5 b1: del 40 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:
- b11: del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 90 al 100 % en peso, con frecuencia preferentemente del 90 al 99,9 % en peso, con frecuencia además preferentemente del 90 al 99 % en peso de butadieno,  
10 b12: del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, con frecuencia preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, con frecuencia además preferentemente del 1 al 10 % en peso, de estireno y

b2: del 10 al 60 % en peso de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:

- 15 b21: del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso, en particular del 72,5 al 85 % en peso de estireno, y  
b22: del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 27,5 % en peso de acrilonitrilo.

20 Se prefieren muy especialmente los modificadores de la resistencia al impacto de ABS mencionados anteriormente, con

- b1: del 40 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenidos mediante polimerización de: b11: el 100 % en peso de butadieno, y  
25 b2: del 10 al 60 % en peso de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:
- b21: del 70 al 90 % en peso, en particular del 72,5 al 85 % en peso de estireno y  
b22: del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 27,5 % en peso de acrilonitrilo.

30 Tales cauchos de dieno b1 y modificadores de la resistencia al impacto de ABS b preferidos de este tipo se describen en el documento EP 0 993 476 B1. Cauchos de dieno b1 y modificadores de la resistencia al impacto de ABS b especialmente preferidos se describen en el documento WO 01/62848.

35 En el caso del componente blando, se trata preferentemente de un copolímero constituido en múltiples fases (denominado "estructura de núcleo/envuelta", "core/shell morphology"). Por ejemplo, un núcleo elástico como el caucho (temperatura de transición vítrea TG <50 °C) puede estar envuelto por una envuelta "dura" (polímeros con TG >50 °C) o viceversa. Los copolímeros de injerto de núcleo-envuelta de este tipo son conocidos.

40 Procedimientos para la producción de modificadores de la resistencia al impacto b son conocidos por el experto en la materia y se describen en la bibliografía. Los productos correspondientes están parcialmente disponibles comercialmente. Ha resultado ser especialmente ventajosa la preparación por polimerización en emulsión (documentos EP-B 0 993 476 y WO 01/62848).

45 Habitualmente, se polimeriza a de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C. Por regla general, se usan conjuntamente emulsionantes habituales, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, alquilsulfatos, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, sulfosuccinatos, sulfonatos de éter o jabones resinosos. Preferentemente se toman las sales de metales alcalinos, en particular las sales de Na y de K, de alquilsulfonatos o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono.

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

55 Preferentemente, se usa suficiente agua para preparar la dispersión de manera que la dispersión terminada tenga un contenido de sólidos del 20 al 50 % en peso. Habitualmente se trabaja a una relación de agua/monómero de 2 : 1 a 0,7 : 1.

60 Para iniciar la reacción de polimerización son adecuados todos los formadores de radicales que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada, así, tanto aquellos que se descomponen térmicamente solos, como aquellos que hacen esto en presencia de un sistema redox. Como iniciadores de polimerización se tienen en cuenta preferentemente formadores de radicales libres, por ejemplo, peróxidos tales como preferentemente peroxosulfatos (por ejemplo, persulfato de sodio o de potasio) y compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo. Sin embargo, también pueden utilizarse sistemas redox, en particular aquellos a base de hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno.

65 Por regla general, los iniciadores de polimerización se utilizan en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, con respecto a los monómeros de base de injerto b1) y b12).

5 Los formadores de radicales y también los emulsionantes se agregan a la preparación de reacción, por ejemplo, de forma discontinua como cantidad total al comienzo de la reacción, o de forma dividida en varias porciones intermitentemente al comienzo y en uno o varios momentos posteriores, o se agregan de forma continua durante un determinado intervalo de tiempo.

La adición continua también puede realizarse a lo largo de un gradiente, que puede ser, por ejemplo, ascendente o descendente, lineal o exponencial, o incluso progresivo (función escalonada).

10 Asimismo pueden usarse conjuntamente reguladores del peso molecular tales como, por ejemplo, tioglicolato de etilhexilo, n- o t-dodecilmercaptano u otros mercaptanos, terpinoles y alfa-metilestireno dimérico u otros compuestos adecuados para regular el peso molecular. Los reguladores del peso molecular se añaden a la preparación de reacción de manera discontinua o continua, tal como se describió previamente para los formadores de radicales y los emulsionantes.

15 Para mantener un valor de pH constante, que se encuentra preferentemente en de 6 a 9, pueden usarse conjuntamente sustancias tampón tales como  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , hidrogenocarbonato de sodio o tampón a base de ácido cítrico/citrato. Los reguladores y las sustancias tampón se utilizan en las cantidades habituales, de modo que no hay necesidad de más detalles.

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

25 La base de injerto b1, en una forma de realización particular, puede prepararse también mediante polimerización de los monómeros b11) a b13) en presencia de un látex de partículas finas (denominado "modo de proceder de látex de semilla" de la polimerización). Este látex se presenta y puede componerse de monómeros que forman polímeros elásticos como el caucho, o también de otros monómeros, tal como ya se mencionó. Látex de semilla adecuados se componen, por ejemplo, de polibutadieno o poliestireno.

30 En el caso de la técnica de polimerización por siembra se prepara habitualmente en primer lugar un polímero de partículas finas, preferentemente un polibutadieno, como látex de semilla y entonces polimerizarse adicionalmente mediante conversión adicional con monómeros que contienen butadieno para dar partículas más grandes (véase, por ejemplo, en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe parte 1, pág. 339 (1961), editorial Thieme Stuttgart). A este respecto se trabaja preferentemente con el uso del procedimiento de lote de siembra o uso del procedimiento de alimentación de siembra.

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

45 En el caso del uso de látex de semilla con diámetros de partícula medios  $d_{50}$  por encima de 80 nm, preferentemente por encima de 90 nm y de manera especialmente preferente por encima de 100 nm se preparan también los látex de semilla en sí preferentemente mediante polimerización por siembra. Para ello se emplean preferentemente látex de semilla con diámetros de partícula medios  $d_{50}$  de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm.

50 Bases de injerto b1 preferidas y copolímeros de injerto o modificadores de la resistencia al impacto b pueden obtenerse mediante la técnica de polimerización por siembra descrita en el documento WO 01/62848A1.

55 En otra forma de realización preferida, la base de injerto b1 puede prepararse en el denominado procedimiento de alimentación. En este procedimiento se dispone un porcentaje determinado de los monómeros b11) a b13) y se inicia la polimerización, tras lo cual se añade el resto de los monómeros b11) a b13) ("porcentaje de alimentación") como alimentación durante la polimerización.

60 Los parámetros de alimentación (forma del gradiente, cantidad, duración, etc.) dependen de las otras condiciones de polimerización. Las declaraciones hechas respecto al modo de adición del inicio radical o emulsionante también se aplican en este caso de manera análoga. Preferentemente, en el procedimiento de alimentación del porcentaje dispuesto de los monómeros b11) a b13) asciende a del 5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 8 al 40 % en peso, con respecto a b1. Preferentemente, el porcentaje de alimentación de b11) a b13) puede alimentarse en el plazo de 1-18 horas, en particular 2-16 horas, muy especialmente de 4 a 12 horas.

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

Las condiciones exactas de polimerización, en particular el tipo, la cantidad y la dosificación del emulsionante y de



los otros adyuvantes de polimerización se seleccionan preferentemente de manera que el látex obtenido del copolímero de injerto, es decir, del modificador de la resistencia al impacto b, presenta un tamaño de partícula medio, definido por el valor  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partícula, de 80 a 1000 nm, preferentemente de 85 a 600 nm y de manera especialmente preferente de 90 a 500 nm.

5 Las condiciones de polimerización pueden ajustarse también entre sí de modo que las partículas poliméricas presentan una distribución del tamaño de partícula bimodal, es decir, una distribución de tamaño con dos máximos más o menos pronunciados. El primer máximo es claramente más pronunciado (pico relativamente estrecho) que el segundo y se encuentra por regla general en de 25 a 200 nm, preferentemente de 60 a 170 nm, de manera especialmente preferente de 70 a 150 nm. El segundo máximo es relativamente ancho y se encuentra por regla general en de 150 a 800 nm, preferentemente de 180 a 700 nm, de manera especialmente preferente de 200 a 600 nm.

15 A este respecto, el segundo máximo (de 150 a 800 nm) se encuentra con mayores tamaños de partícula que el primer máximo (de 25 a 200 nm).

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

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

30 Preferentemente, la distribución del tamaño de partícula bimodal se logra mediante una aglomeración (parcial) de las partículas de polímero. Para ello puede procederse, por ejemplo, como sigue: se polimerizan los monómeros  $b11$ ) a  $b13$ ), que forman el núcleo, hasta una conversión de habitualmente al menos el 90, preferentemente más del 95 %, con respecto a los monómeros empleados. Esta conversión se alcanza por regla general después de 4 a 20 horas. El látex de caucho obtenido tiene un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de como máximo 200 nm y una distribución de tamaño de partícula estrecha (sistema casi monodispersado).

40 En el segundo paso, el látex de caucho se aglomera. Por regla general, esto sucede agregando una dispersión de un polímero de éster acrílico. Preferentemente, se utilizan dispersiones de copolímeros de ésteres de (alquilo C1-C4) del ácido acrílico, preferentemente de acrilato de etilo, con del 0,1 al 10 % en peso de monómeros que forman polímeros polares, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida, N-metilolmetacrilamida o N-vinilpirrolidona. Resulta especialmente preferente un copolímero del 96 % de acrilato de etilo y el 4 % de metacrilamida. La dispersión aglomerante también puede contener, dado el caso, varios de los polímeros de éster acrílico mencionados.

45 La concentración de los polímeros de éster acrílico en la dispersión usada para la aglomeración debería encontrarse generalmente entre el 3 y el 40 % en peso. En el caso de la aglomeración, se utilizan de 0,2 a 20, preferentemente de 1 a 5, partes en peso de la dispersión de aglomeración sobre 100 partes del látex de caucho, en cada caso calculado con respecto a sólidos. La aglomeración se lleva a cabo mediante la adición de la dispersión de aglomeración al caucho. La velocidad de la adición normalmente no es crítica, generalmente dura aproximadamente de 1 a 30 minutos a una temperatura de entre 20 y 90 °C, preferentemente entre 30 y 75 °C.

50 Además, por medio de una dispersión de polímero de éster acrílico puede aglomerarse el látex de caucho también mediante otros agentes de aglomeración tales como por ejemplo anhídrido de ácido acético. También es posible una aglomeración mediante presión o congelación (aglomeración por presión o congelación). Los métodos mencionados se conocen por el experto en la materia.

60 En las condiciones mencionadas, solo se aglomera una parte de las partículas de caucho, de modo que se produce una distribución bimodal. A este respecto, después de la aglomeración generalmente están presentes más del 50 %, preferentemente entre el 75 y el 95 %, de las partículas (distribución numérica) en el estado no aglomerado. El látex de caucho parcialmente aglomerado obtenido es relativamente estable, de modo que puede almacenarse y transportarse fácilmente sin que ocurra coagulación.

65 Para conseguir una distribución de tamaño de partícula bimodal del copolímero de injerto b, también es posible preparar dos polímeros de injerto distintos  $b'$  y  $b''$ , que se diferencian en su tamaño medio de partícula, por separado el uno del otro de manera habitual y combinar los copolímeros de injerto  $b'$  y  $b''$  en la relación de cantidad deseada.

Esta variante se prefiere de acuerdo con la invención.

- 5 Para conseguir una distribución de tamaño de partícula trimodal del copolímero de injerto b, también es posible preparar dos bases de injerto b1' y b1'' distintas, que se diferencian en su tamaño medio de partícula, por separado entre sí de manera habitual, reunir las bases de injerto antes del injerto (o dado el caso también después) en la relación deseada y entonces injertar la base de injerto y después se añaden a los copolímeros de injerto b' y b'' así obtenidos un tercer copolímero de injerto b''', preparado por separado, que se diferencia de b' y b'' en su tamaño de partícula medio, en la relación de cantidades deseada.
- 10 El copolímero de injerto b mencionado anteriormente es con frecuencia una mezcla de distintos polímeros de injerto de ABS b' y b'' o de distintos polímeros de injerto de ABS b', b'' y b'''.
- 15 En el caso de una distribución de tamaño de partícula bimodal, el modificador de la resistencia al impacto b es preferentemente una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b' y b'', presentando la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' habitualmente un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm y teniendo la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' un tamaño medio de partícula  $d_{50}$  de 230 a 480 nm, de manera muy especialmente preferente de 240 a 470 nm, de manera muy especialmente preferente de 250 a 460 nm.
- 20 En el caso de una distribución de tamaño de partícula trimodal, el modificador de la resistencia al impacto b es preferentemente una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', presentando la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm, presentando la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm y teniendo la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.
- 25 Las bases de injerto b1', b1'' y b1''' son preferentemente homopolímeros de butadieno y la capa de injerto b2 respectiva es preferentemente un copolímero de SAN.
- 30 Los copolímeros de injerto b', b'', b''' se emplean en una relación en peso de copolímero de injerto b': suma de los copolímeros de injerto b'' y b''' de en general 75:25 a 50:50, preferentemente de 70:30 a 55:45, de manera especialmente preferente de 65:35 a 57:43, en particular 60:40.
- 35 Se prefiere especialmente una mezcla de los copolímeros de injerto b' y b'' o b', b'' y b''' mencionados anteriormente, cuya base de injerto b1' y b1'' o b1', b1'' y b1''' respectiva se preparó mediante polimerización por siembra.
- 40 La base de injerto b1'' presenta en general un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 310 nm.
- El contenido de gel de b1'' asciende en general a del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso y de manera especialmente preferente del 45 al 70 % en peso.
- 45 La base de injerto b1''' tiene en general un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm.
- 50 El contenido de gel de b1''' asciende en general a del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso y de manera especialmente preferente del 60 al 85 % en peso.
- De manera muy especialmente preferente, la polimerización por siembra de la base de injerto de las bases de injerto b1'' y b1''' tiene lugar con el uso de al menos un látex de semilla de polibutadieno con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm y de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm.
- 55 La base de injerto b1' tiene en general un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 60 a 170 nm.
- 60 De manera muy especialmente preferente, la polimerización por siembra de la base de injerto b1' tiene lugar con el uso de al menos un látex de semilla de polibutadieno con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm.
- El contenido de gel de la base de injerto b1' asciende a del 30 al 98 % en peso, preferentemente del 40 al 95 % en peso y de manera especialmente preferente del 50 al 92 % en peso.
- 65 La determinación del diámetro de partícula medio  $d_{50}$  puede determinarse mediante medición de ultracentrifuga (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)); los valores indicados para el

contenido de gel se refieren a la determinación según el método de la jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 307 (1961), editorial Thieme Stuttgart).

5 Los contenidos de gel pueden ajustarse de manera en principio conocida mediante aplicación de condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo alta temperatura de reacción y/o polimerización hasta una alta conversión así como dado el caso adición de sustancias de acción reticulante para alcanzar un alto contenido de gel o por ejemplo  
10 baja temperatura de reacción y/o interrupción de la reacción de polimerización antes del comienzo de una reticulación demasiado intensa así como dado el caso adición de reguladores del peso molecular para alcanzar un contenido de gel bajo).

Mezclas de los copolímeros de injerto b', b'' y b''' empleados de acuerdo con la invención mencionados anteriormente y la producción de sus bases de injerto mediante polimerización por siembra se describen en el documento WO 01/62848.

15 Habitualmente, la polimerización de la base de injerto b1 se lleva a cabo seleccionando las condiciones de reacción de tal manera que resulte una base de injerto con un determinado estado de reticulación. Como parámetros esenciales para ello se mencionan a modo de ejemplo la temperatura y duración de reacción, la relación de monómeros, reguladores, iniciador de radicales y, por ejemplo, durante el procedimiento de alimentación, la  
20 velocidad de alimentación y la cantidad y el momento de adición del regulador y el iniciador.

Un método para la caracterización del estado de reticulación de partículas poliméricas reticuladas es la medición del índice de hinchamiento QI, que es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero que reticular con mayor o menor intensidad mediante un disolvente. Agentes de hinchamiento habituales son por ejemplo metiletilcetona o tolueno. habitualmente, el QI de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se encuentra  
25 en el intervalo  $QI = 10$  a  $60$ , preferentemente en de  $15$  a  $55$  y de manera especialmente preferente en de  $20$  a  $50$ .

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

Una medida adicional para la caracterización de la base de injerto y su grado de reticulación es el contenido de gel, es decir el porcentaje de producto que está reticulado y, por lo tanto, no es soluble en un disolvente determinado. De manera razonable, el contenido de gel se determina en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento.

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

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

45 La determinación del índice de hinchamiento tiene lugar por ejemplo según el siguiente procedimiento: aproximadamente  $0,2$  g del sólido de una dispersión de base de injerto filmada mediante evaporación del agua se hinchan en una cantidad suficientemente grande (por ejemplo  $50$  g) de tolueno. Después de por ejemplo  $24$  h se filtra con succión el tolueno y se pesa la muestra. Después de secar la muestra a vacío se pesa de nuevo.

50 El índice de hinchamiento es la relación de la pesada tras el proceso de hinchamiento con respecto a la pesada en seco tras secar de nuevo. Por consiguiente, el porcentaje de gel se calcula a partir de la relación de la pesada en seco tras la etapa de hinchamiento con respecto a la pesada inicial antes de la etapa de hinchamiento ( $\times 100$  %).

La determinación del tiempo T2 tiene lugar mediante medición de la relajación de RMN de una muestra deshidratada y filmada de la dispersión de base de injerto. Para ello se seca por ejemplo la muestra tras ventilar durante la noche a por ejemplo  $60$  °C  $3$  h a vacío y entonces se mide con un aparato de medición adecuado, por ejemplo aparato minispec de la empresa Brucker, a  $80$  °C. Solo son comparables las muestras que se midieron según el mismo método, dado que la relajación depende claramente de la temperatura.

60 La producción de la capa de injerto b2 puede tener lugar en las mismas condiciones que la producción de la base de injerto b1, pudiendo producirse la capa b2 en una o varias etapas de procedimiento.

Por ejemplo, en el caso de un injerto en dos pasos puede polimerizarse en primer lugar estireno o alfa-metilestireno solos y después estireno y acrilonitrilo en dos etapas sucesivas. Este injerto de dos pasos (en primer lugar estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una forma de realización preferida. Más detalles sobre la preparación de los copolímeros de injerto o los modificadores de la resistencia al impacto b, se describen en los documentos DE  $12$   $60$

135 y DE 31 49 358.

5 Resulta ventajoso llevar a cabo la polimerización por injerto sobre la base de injerto b1 a su vez en emulsión acuosa. Puede efectuarse en el mismo sistema que la polimerización de la base de injerto, pudiendo añadirse más emulsionante e iniciador. No es necesario que sean idénticos a los emulsionantes o iniciadores usados para la producción de la base de injerto b1. Así, puede resultar conveniente, por ejemplo, usar como iniciador para la producción de la base de injerto b1 un persulfato, pero utilizar un sistema iniciador redox para la polimerización de la envuelta de injerto b2. Por lo demás, para la elección de emulsionante, iniciador y adyuvantes de polimerización, sirve lo dicho en el caso de la producción de la base de injerto b1. La mezcla monomérica que va a injertarse puede  
10 añadirse a la mezcla de reacción de una vez, intermitentemente en varios pasos o preferentemente de forma continua durante la polimerización.

15 Siempre que, durante el injerto de la base de injerto b1, polímeros no injertados se generen a partir de los monómeros b21) a b23), las cantidades, que se encuentran por regla general por debajo del 10 % en peso de b2, se asocian a la masa del componente b.

#### Componente B1

20 Como componente B1, un agente lubricante y de desmoldeo, se emplea al menos una, preferentemente una, amida de al menos uno, preferentemente de un ácido graso superior saturado con 14 a 22, en particular de 16 a 20, átomos de C, o un derivado de amida de al menos uno, preferentemente de un ácido graso superior saturado con 14 a 22, en particular de 16 a 20, átomos de C.

25 Preferentemente, el componente B1 es una amida de un ácido graso superior saturado con 16 a 20 átomos de C o preferentemente un derivado de amida de un ácido graso superior saturado con 16 a 20 átomos de C. De manera especialmente preferente, el componente B1 es una amida o derivado de amida del ácido esteárico o behénico, en particular un derivado de amida del ácido esteárico, de manera muy especialmente preferente etilenbisestearilamida.

30 El porcentaje del componente B1, con respecto al material de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B1, B2 y C, asciende preferentemente a del 1,5 al 3,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,7 al 2,5 % en peso.

#### Componente B2

35 Como componente B2, un agente lubricante y de desmoldeo, se emplea al menos uno, preferentemente una sal de al menos uno, preferentemente de un, ácido graso superior saturado con 14 a 22, en particular de 16 a 20, átomos de C. Preferentemente, el componente B2 es una sal de calcio, magnesio o zinc de un ácido graso superior saturado con 16 a 20 átomos de C. De manera especialmente preferente, el componente B2 es una sal de calcio, magnesio o zinc del ácido esteárico o behénico, de manera muy especialmente preferente estearato de magnesio.

40 El porcentaje del componente B2, con respecto al material de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B1, B2 y C, asciende preferentemente a del 0,25 al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 0,4 % en peso.

#### Adyuvante C

45 El material de moldeo de acuerdo con la invención contiene como componente C uno o varios adyuvantes C seleccionados del grupo que consiste en: estabilizadores, retardadores de la oxidación y agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta.

50 Con frecuencia se emplean 2 o más distintos de los adyuvantes C mencionados anteriormente.

55 La cantidad total del adyuvante C asciende en general a del 0,01 al 3 % en peso, en particular del 0,05 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 2 % en peso, con respecto al material de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B1, B2 y C.

60 Como ejemplos de retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan haluros de metales del grupo I del Sistema Periódico, por ejemplo, haluros de sodio, potasio y/o litio, dado el caso junto con haluros de cobre (I), por ejemplo cloruros, bromuros, yoduros, fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso.

Como estabilizadores UV, que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso, se mencionan distintos resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

#### Aditivos D

El material de moldeo empleado de acuerdo con la invención puede contener asimismo dado el caso uno o varios aditivos D habituales, distintos de los componentes B1, B2 y C, tales como colorantes, tintes y pigmentos, cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, agentes de nucleación, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes protectores contra la llama etc., cuyo porcentaje, por regla general, no asciende a más de 30 partes en peso, preferentemente no más de 20 partes en peso, de manera especialmente preferente no más de 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del material de moldeo a partir de los componentes A, B1, B2 y C.

En el caso de que estén presentes uno o varios aditivos D en el material de moldeo de acuerdo con la invención, su porcentaje mínimo asciende habitualmente a 0,01 partes en peso, preferentemente 0,05 partes en peso, de manera especialmente preferente 0,1 partes en peso.

Como colorantes pueden añadirse colorantes orgánicos tales como nigrosina, pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino y negro de humo, así como cargas y agentes de refuerzo en forma de fibras y de polvo. Ejemplos de estos últimos son fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespatos. El porcentaje de cargas y colorantes asciende en general a hasta 30 partes en peso, preferentemente hasta 20 partes en peso, de manera especialmente preferente hasta 10 partes en peso.

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

Para el mejor procesamiento pueden añadirse en cantidades de hasta 0,1 partes en peso agentes antibloqueo de base mineral a los materiales de moldeo de acuerdo con la invención. Como ejemplos se mencionan ácido silícico amorfo o cristalino, carbonato de calcio o silicato de aluminio.

Como adyuvante de procesamiento puede emplearse por ejemplo aceite mineral, preferentemente aceite blanco medicinal, en cantidades de hasta 5 partes en peso, preferentemente hasta 2 partes en peso.

Como ejemplos de plastificante se mencionan éster dioctílico de ácido ftálico, éster bencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites hidrocarbonados, N-(n-butyl)benzenosulfonamida y o- y p-toliltilsulfonamida.

Para la mejora adicional de la inflamabilidad difícil pueden añadirse todos los agentes de protección contra la llama conocidos para los materiales termoplásticos respectivos, en particular aquellos a base de compuestos de fósforo o el propio fósforo rojo.

#### Producción del material de moldeo

La producción de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B1, B2, C y dado el caso aditivos y/o adyuvantes D es también objeto de la invención. Esta puede tener lugar según todos los métodos conocidos.

Para la producción de los materiales de moldeo termoplásticos ha de realizarse en detalle lo siguiente: los copolímeros de injerto o modificadores de la resistencia al impacto b se producen con distribución de tamaño de partícula uni-, bi- o trimodal según el procedimiento de la polimerización en emulsión, tal como ya se describió anteriormente. La distribución de tamaño de partícula deseada puede, tal como ya se ha descrito, ajustarse mediante medidas adecuadas, habituales para el experto en la materia.

La dispersión obtenida de los copolímeros de injerto b puede mezclarse o bien directamente con los componentes a, B1, B2, C y dado el caso D, o bien puede tratarse previamente. Se prefiere este último modo de proceder.

El tratamiento de la dispersión de los copolímeros de injerto b tiene lugar de manera en sí conocida. Habitualmente, en primer lugar se precipita el copolímero de injerto b a partir de la dispersión, por ejemplo mediante adición de soluciones salinas precipitantes (tales como cloruro de calcio, sulfato de magnesio, alumbre) o ácidos (tales como ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) o incluso por congelación (coagulación por congelación). La fase acuosa puede separarse de manera habitual, por ejemplo mediante tamizado, filtración, decantación o centrifugación. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen copolímeros de injerto b húmedos con agua con un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a b, pudiendo estar el agua residual, por ejemplo, tanto adherida externamente al copolímero de injerto b como encerrada en el mismo.

El copolímero de injerto b puede secarse después adicionalmente en caso necesario de manera conocida, por ejemplo, por aire caliente o por medio de una secadora instantánea. Del mismo modo, es posible tratar la dispersión mediante secado por pulverización.

Los copolímeros de injerto b se mezclan con el polímero a, los componentes B1, B2, C y dado el caso D, en un dispositivo de mezcla, generándose una mezcla polimérica esencialmente fundida.

"Esencialmente fundida" significa, que la mezcla polimérica, además del porcentaje mayormente fundido (reblandecido), puede contener aún un cierto porcentaje de constituyentes sólidos, por ejemplo, cargas y materiales de refuerzo sin fundir tales como fibras de vidrio, escamas metálicas, o incluso pigmentos sin fundir, colorantes, etc. "Fundido" significa que la mezcla polimérica es al menos viscosa, es decir, al menos está ablandada hasta el punto de que tiene propiedades plásticas.

Como dispositivos de mezcla se usan aquellos que son conocidos por el experto en la materia. Los componentes a, b, B1, B2, C y - siempre que esté contenido D, pueden mezclarse por ejemplo mediante extrusión, amasado o laminado conjunto, habiéndose aislado los componentes anteriormente mencionados a y b, en caso necesario, previamente a partir de la solución obtenida durante la polimerización o de la dispersión acuosa.

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

Como dispositivos de mezclado para la realización del procedimiento se mencionan por ejemplo amasadores internos que trabajan de manera discontinua, calentadas con o sin troquel, amasadoras que funcionan de manera continua tales como, por ejemplo, amasadoras internas continuas, amasadoras de tornillo sin fin con tornillos sin fin que oscilan axialmente, amasadoras Banbury, además extrusoras así como molinos de cilindros, molinos mezcladores con cilindros calentados y calandrias.

Preferentemente, se usa una extrusora como dispositivo de mezcla. Para la extrusión por fusión son especialmente adecuadas, por ejemplo, extrusoras de uno o doble husillo. Resulta preferente una extrusora de doble husillo.

En algunos casos, la energía mecánica introducida por el dispositivo de mezcla durante la mezcla ya provoca una fusión de la mezcla, de manera que el dispositivo de mezcla no tenga que calentarse. De lo contrario, el dispositivo de mezcla por regla general se calienta. La temperatura depende de las propiedades químicas y físicas de los componentes a, b, B1, B2, C y - siempre que esté contenido, D, y debe seleccionarse de manera que se produzca una mezcla polimérica esencialmente fundida. Por otra parte, la temperatura no debería ser innecesariamente alta, para evitar un daño térmico de la mezcla polimérica. Sin embargo, la energía mecánica introducida también puede ser tan alta que el dispositivo de mezcla incluso tenga que enfriarse. Habitualmente, el dispositivo de mezcla funciona de 160 a 400, preferentemente de 180 a 300 °C.

En una forma de realización preferida, tiene lugar el mezclado del copolímero de injerto b con el polímero a, los componentes B1, B2, C y dado el caso D, en una extrusora, dosificándose la dispersión del copolímero de injerto b directamente en la extrusora sin la separación previa del agua de dispersión. El agua se elimina habitualmente a lo largo de la extrusora a través de dispositivos de desgasificación adecuados.

Como dispositivos de desgasificación pueden utilizarse, por ejemplo, aberturas de desgasificación, que están provistas de tornillos sin fin de retención (que evitan que la composición polimérica se escape).

En otra forma de realización asimismo preferente, la mezcla de los componentes anteriormente mencionados se realiza en una extrusora, separándose el copolímero de injerto b previamente del agua de dispersión. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen copolímeros de injerto b húmedos con agua con un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a b. El agua residual existente puede entonces, como se ha descrito anteriormente, retirarse como vapor a través de dispositivos de desgasificación de la extrusora. Sin embargo, más preferentemente, el agua residual en la extrusora no se elimina solamente como vapor, sino que una parte del agua residual se elimina mecánicamente en la extrusora y abandona la extrusora en fase líquida. En este denominado procedimiento de separación por aplastamiento (documento EP-B 0 993 476, pág. 13-16) se suministran a la misma extrusora el polímero a, los componentes B1, B2, C y - siempre que esté presente - D, de modo que como producto del procedimiento se extruye el material de moldeo acabado.

Se prefiere un material de moldeo de acuerdo con la invención tal como se describe anteriormente, que contiene (o que se compone de):

A: del 93,5 al 98,2 % en peso de al menos un polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A, que se compone de los componentes a y b:

a: del 50 al 88 % en peso, preferentemente del 55 al 85 % en peso de al menos un copolímero de estireno-acrilonitrilo con una masa molar media Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, obtenido mediante polimerización del 18 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo, y del 82 al 65 % en peso, preferentemente del 80 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 78 al 65 % en peso de estireno;

b: del 50 al 12 % en peso, preferentemente del 45 al 15 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de la resistencia al impacto, de, con respecto a b:

b1: del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:

5           b11: del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 90 al 100 % en peso de butadieno,  
          b12: del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso de estireno; y

b2: del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:

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

dando como resultado la suma de a y b el 100 % en peso,

B1: del 1,5 al 3,0 % en peso de una amida o derivado de amida del ácido esteárico o behénico, de manera especialmente preferente etilenbisestearilamida,

20           B2: del 0,25 al 0,5 % en peso de una sal de calcio, magnesio o zinc del ácido esteárico o behénico,  
          preferentemente estearato de magnesio; y

C: del 0,05 al 3 % en peso de uno o varios adyuvantes C.

25           Se prefiere especialmente un material de moldeo de acuerdo con la invención que contiene (que se compone de):

A: del 95,1 al 97,95 % en peso de un polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A, que se compone de los componentes a y b:

30           a: del 55 al 85 % en peso, preferentemente del 65 al 85 % en peso de al menos un copolímero de estireno-  
          acrilonitrilo con una masa molar media Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, obtenido mediante polimerización del  
          18 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 al  
35           35 % en peso de acrilonitrilo, y del 82 al 65 % en peso, preferentemente del 80 al 65 % en peso, de manera  
          especialmente preferente del 78 al 65 % en peso de estireno,

b: del 45 al 15 % en peso, preferentemente del 35 al 15 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de la resistencia al impacto, de, con respecto a b:

40           b1: del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso, de una base de injerto b1, obtenida  
          mediante polimerización de:

          b11: del 70 al 100 % en peso de butadieno;  
          b12: del 0 al 30 % en peso de estireno;

45           b2: del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de una capa de injerto b2, obtenida  
          mediante polimerización de:

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

55           B1: del 1,7 al 2,5 % en peso de una amida o derivado de amida del ácido esteárico o behénico, de manera  
          especialmente preferente etilenbisestearilamida,

B2: del 0,3 al 0,4 % en peso de una sal de calcio, magnesio o zinc del ácido esteárico o behénico, preferentemente estearato de magnesio; y

60           C: del 0,05 al 2 % en peso de uno o varios adyuvantes C.

Además, se prefieren los materiales de moldeo de acuerdo con la invención mencionados anteriormente, cuya base de injerto b1 se obtuvo mediante polimerización del 100 % en peso de butadieno (b11).

65           La viscosidad del material de moldeo de acuerdo con la invención, a velocidades de cizalladura de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C en general no es superior a  $1 \times 10^5$  Pa\*s, preferentemente no es superior a  $1 \times 10^4$  Pa\*s, de

manera especialmente preferente no es superior a  $1 \times 10^3$  Pa\*s.

El índice de fluidez en volumen (Melt Volume Rate) (MVR, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende en general a más de 6 ml/10 min, preferentemente más de 8 ml/10 min, de manera especialmente preferente más de 10 ml/10 min, de manera muy especialmente preferente más de 12 ml/min.

El material de moldeo de acuerdo con la invención se caracteriza también por que su contenido en monómeros residuales no asciende a más de 2000 ppm, preferentemente no más de 1000 ppm, de manera especialmente preferente no más de 500 ppm. Por contenido en monómeros residuales ha de entenderse el porcentaje de monómeros que no han reaccionado (no se han introducido por polimerización) en el material de moldeo.

Asimismo, el material de moldeo de acuerdo con la invención se caracteriza por que su contenido en disolvente tal como por ejemplo de etilbenceno, tolueno, etc. no asciende a más de 1000 ppm, preferentemente no más de 500 ppm, de manera especialmente preferente no más de 200 ppm.

El bajo contenido de monómeros residuales y de disolvente puede lograrse por que se aplican procedimientos habituales para reducir monómeros residuales y disolventes de las masas fundidas poliméricas, como, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser Múnich (1996), pág. 121 a 139. En estos procedimientos, se utilizan aparatos de desgasificación típicos tales como, por ejemplo, evaporadores parciales, evaporadores planos, desgasificadores de cordón, evaporadores de capa fina o extrusoras de desgasificación. Mediante el bajo contenido de monómeros residuales así como el contenido de disolvente, el material de moldeo de acuerdo con la invención tiene poco olor y es adecuado por lo tanto de manera excelente para impresoras 3D en el ámbito de uso doméstico (home-use) así como para impresoras 3D empleadas industrialmente.

Además, el material de moldeo no contiene más de 500 ppm, preferentemente no más de 400 ppm, de manera especialmente preferente no más de 300 ppm de metales de transición tales como, por ejemplo, Fe, Mn y Zn. Los materiales de moldeo con un tal contenido bajo de metal de transición se pueden obtener, por ejemplo, por que, si se utilizan iniciadores redox para iniciar la polimerización de los polímeros contenidos en el material de moldeo, estos iniciadores redox solo pueden usarse en pequeñas cantidades en combinación con peróxidos. Además, por este motivo, en el material de moldeo solo deberían estar contenidas pequeñas cantidades de minerales que contienen metales de transición (por ejemplo, pigmentos).

Los materiales de moldeo de acuerdo con la invención presentan una relación optimizada de tenacidad/viscosidad y son adecuados por lo tanto de manera excelente para la impresión 3D y se usan de acuerdo con la invención para la producción de objetos tridimensionales de forma predeterminada con ayuda de un dispositivo para la impresión 3D. Otro objeto de la invención es por lo tanto el uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención para la impresión 3D.

A este respecto, pueden emplearse dispositivos adecuados, habituales para la impresión 3D, en particular impresoras 3D para uso doméstico (home-use). Igualmente son adecuadas impresoras 3D para el sector industrial.

Una ventaja para el ámbito de uso doméstico así como también el ámbito de uso industrial es que el material de moldeo tiene poco olor, dado que presenta solo un bajo contenido de monómeros residuales así como contenido de disolvente.

La estructuración de objeto tridimensional se produce en general mediante control por ordenador a partir del material de moldeo licuada de acuerdo con la invención conforme a medidas y formas predeterminadas (CAD).

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

Habitualmente, en primer lugar se licua y extruye el material de moldeo de acuerdo con la invención, se aplican varias capas del material de moldeo sobre una base tal como un soporte o una capa precedente del material de moldeo, y entonces se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación del material de moldeo.

Se prefiere el uso del material de moldeo de acuerdo con la invención en impresoras 3D que son adecuadas para el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados tridimensionales a partir del material de moldeo de acuerdo con la invención, licuándose en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento que se mueve libremente en el plano de fabricación, un filamento suministrado del material de moldeo de acuerdo con la invención, extruyéndose el material de moldeo licuado y aplicándose por capas con ayuda del procedimiento de modelado por deposición fundida y, dado el caso, solidificándose mediante enfriamiento. La



temperatura de boquilla asciende en general a de 200 a 270 °C, preferentemente de 230 a 250 °C, en particular 240 °C.

5 Otro objeto de la invención es el uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención para la producción de filamentos con alta estabilidad dimensional para la impresión 3D. Los filamentos obtenidos mediante procedimientos habituales (por ejemplo extrusión) a partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención, presentan una alta estabilidad dimensional.

10 Por una alta estabilidad dimensional de un filamento para la impresión 3D se entiende, en el sentido de la presente invención, que el diámetro medio obtenido del filamento se desvía del diámetro teórico del filamento como máximo +/- 0,045 mm, preferentemente como máximo +/- 0,035 mm, de manera especialmente preferente como máximo +/- 0,025 mm y la ovalidad del filamento es < 0,03 mm, preferentemente < 0,02 mm, muy preferentemente ≤ 0,015 mm. Como diámetro teórico del filamento se selecciona preferentemente un diámetro de 1,50 a 3,20 mm, de manera especialmente preferente, asciende a de 1,70 a 1,80 o de 2,80 a 3,00, de manera muy especialmente preferente de 1,75 a 1,80 mm o de 2,85 a 3,00.

La invención se concreta mediante los presentes ejemplos y reivindicaciones.

### 20 Ejemplos

Como polímero a se emplearon los siguientes copolímeros:

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

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

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

30 Como modificador de la resistencia al impacto b con una distribución de tamaño de partícula trimodal se empleó una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''' con distintos diámetros de partícula, ascendiendo el porcentaje del copolímero de injerto de ABS b'' y b''' (relación en peso b'': b''' = 50 : 50) en la mezcla conjuntamente al 60 % en peso y el porcentaje de copolímero de injerto de ABS b' al 40 % en peso.

35 Producción de copolímeros de injerto de ABS b'' y b'''

29 partes en peso (calculado como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica (b1'') con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 305 nm y un contenido de gel del 55 % en peso producido con el uso de un látex de semilla de polibutadieno con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 111 nm mediante polimerización por siembra por radicales y 29 partes en peso (calculado como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica (b1''') con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 404 nm y un contenido de gel del 81 % en peso producido con el uso de un látex de semilla de polibutadieno con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 137 nm mediante polimerización por siembra por radicales, se llevan con agua hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en peso, tras lo cual se calienta hasta 59 °C y se mezcla con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

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

55 Producción copolímero de injerto de ABS b'

50 partes en peso (calculado como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 137 nm y un contenido de gel del 88 % en peso producido con el uso de un látex de semilla de polibutadieno con un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 48 nm mediante polimerización por siembra por radicales en peso, se llevan con agua hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 % en peso, tras lo cual se calienta hasta 59 °C y se mezcla con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

65 Después se dosifican uniformemente 50 partes en peso de una mezcla del 73 % en peso de estireno, el 27 % en peso de acrilonitrilo y 0,15 partes en peso de *terc*-dodecilmercaptano en el plazo de 6 horas, en paralelo a esto se dosifica 1 parte en peso (calculado como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico

## ES 2 772 816 T3

(Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania, disuelta en agua ajustada a alcalina) durante un periodo de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 horas se eleva la temperatura de reacción de 59 °C a 80 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de dos horas a 80 °C, se coagula el látex de injerto tras la adición de aproximadamente 1,0 parte en peso de un antioxidante fenólico con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético y, después del lavado con agua, se seca el polvo húmedo resultante a 70 °C.

Agente lubricante y de desmoldeo B

B1: Cera de diesteariletilendiamida (EBS), Acrawax® C de la empresa Lonza  
 B2: Estearato de magnesio (Mg)

### Aditivos C

C1: Irganox® 1076 de Ciba Inc., Retardador de la oxidación y estabilizador térmico  
 C2: Irganox® PS802 de la empresa BASF SE, estabilizador térmico

### 15 Producción de los materiales de moldeo

Los componentes poliméricos descritos anteriormente a y b se mezclan con la adición de los componentes C1 y C2 así como dado el caso B1 y/o B2 en los porcentajes indicados en la Tabla 1 en una extrusora de doble husillo a de 200 a 250 °C y se procesa para dar un material de moldeo. Los materiales de moldeo 1 a 4 son de acuerdo con la invención; los materiales de moldeo V1 a V6 son ejemplos comparativos.

Tabla 1: Composición de material de moldeo

Material de moldeo (FM)	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
b (% en peso, con respecto a A)	15	15	30	30	15	15	30	30	30	30
a1 (% en peso, con respecto a A)	85		70		85		70		70	70
a5 (% en peso, con respecto a A)		85		70		85		70		
A (% en peso, con respecto a FM total)	97,2	97,2	97,2	97,2	99,5	99,5	99,5	99,5	97,5	99,2
B1 (% en peso, con respecto a FM total)	2	2	2	2					2	
B2 (% en peso, con respecto a FM total)	0,3	0,3	0,3	0,3						0,3
C1 (% en peso, con respecto a FM total)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C2 (% en peso, con respecto a FM total)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

A partir del material de moldeo obtenido, con ayuda de una extrusora de un solo husillo con bomba de rueda dentada, con una boquilla desviada 90° hacia abajo, con un diámetro de boquilla de 2 mm en un baño de agua calentado a 85 °C con un perfil de temperatura de 210 a 225 °C, se producen filamentos con un diámetro teórico de 1,78 mm. La calidad de los filamentos se examinó en cuanto a la constancia dimensional por medio de un cabezal de medición de láser de tres ejes para la medición en línea del diámetro y la ovalidad (Tabla 2).

Tabla 2: Calidad de filamento

Material de moldeo	Polímero a (MVR/AN % en peso)	Diámetro medio DM (mm)	Desviación de diámetro máxima DM (mm)	Ovalidad (mm)
1	a1 (55/27)	1,782	0,022	0,024
2	a5 (61/35)	1,783	0,027	0,017
3	a1 (55/27)	1,781	0,021	0,013
4	a5 (61/35)	1,780	0,020	0,011
V1	a1 (55/27)	1,780	0,038	0,027
V2	a5 (61/35)	1,780	0,036	0,026
V3	a1 (55/27)	1,780	0,028	0,027
V4	a5 (61/35)	1,780	0,034	0,020
V5	a1 (55/27)	1,783	0,038	0,021
V6	a1 (55/27)	1,781	0,032	0,016

### Resultados respecto al examen de la calidad de filamento

La Tabla 2 muestra que con los materiales de moldeo de acuerdo con la invención 1 a 4, debido al empleo combinado de los agentes lubricantes y de desmoldeo B1 y B2, pueden obtenerse estabilidades dimensionales de los filamentos muy altas (DM = 1,78 mm +/- 0,025 mm, ovalidad < 0,02 mm con casi todas las mezclas). Con respecto a la desviación de diámetro, puede apreciarse para los materiales de moldeo de acuerdo con la invención, un efecto sinérgico, debido al empleo combinado de los agentes lubricantes y de desmoldeo B1 y B2, en comparación con los materiales de moldeo V5 (solo componente B1) y V6 (solo componente B2).

Los mejores resultados con respecto a la constancia dimensional (desviación de diámetro máxima  $\leq \pm 0,021$  mm, ovalidad máxima  $\leq 0,013$  mm) se obtienen con los materiales de moldeo 3 y 4, que contienen el 30 % en peso del copolímero de injerto de ABS (componente b), el 2 % en peso de etilenbisestearilamida (B1) y el 0,3 % en peso de estearato de magnesio (B2). La constancia dimensional más alta (desviación de diámetro máxima 0,020 mm, ovalidad máxima 0,011 mm) se consigue con el material de moldeo 4, que contiene el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS(componente b), el 70 % en peso del componente a5, el 2 % en peso de etilenbisestearilamida (B1) y el 0,3 % en peso de estearato de magnesio (B2).

10 Examen de la calidad de impresión

Ensayos de FDM con filamentos de los materiales de moldeo de acuerdo con la Tabla 1

Tabla 3

Impresora 3D	Conversión a Ultimaker 1
Cortador	CuraEngine
Interfaz	Pronterface
Diámetro de boquilla	0,4 mm
Temperatura de boquilla	240 °C
Lecho de impresión	Aluminio+poliimida (Kapton)
Temperatura del lecho de impresión	teórica 135 °C, real 120 °C
Temperatura del espacio constructivo	aproximadamente 40 °C a 55 °C
Forma de muestra	Barras de tracción según la norma DIN EN ISO 527 Tipo 1B, acortada 30 mm en el centro 1 contorno exterior 1 contorno interior Relleno: 100 %, 45°, alternante
Grosor de capa	0,254 mm
Velocidad de impresión	60 mm/s
Orientación constructiva 1 barra de tracción	horizontal capas en paralelo a la dirección de tracción, hebras en el relleno a 45° con respecto a la dirección de tracción de acuerdo con la Figura 1
Orientación constructiva 2 barra de tracción	vertical Disposición de 5 barras de tracción de acuerdo con la Figura 2 Capas a 90° con respecto a la dirección de tracción

15 La Figura 1 muestra una barra de tracción horizontal, la flecha (1) muestra el contorno exterior, la flecha (2) muestra el contorno interior, las flechas (3) muestran el relleno alternante a 45°, la flecha (4) muestra la dirección de capas y las flechas (5) muestran la dirección de tracción.

20 La Figura 2 muestra un elemento constructivo vertical; una disposición (en cada caso dos barras de tracción paralelas entre sí, una barra de tracción desplazada 90° y centrada para ello en el centro) de cinco barras de tracción unidas entre sí a través de los extremos de barra de tracción. La flecha (1) muestra el contorno exterior, la flecha (2) muestra el contorno interior, la flecha (3) muestra el relleno alternante a 45°, la flecha (4) muestra la dirección de capas y las flechas (5) muestran la dirección de tracción.

25 A partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la Tabla 1 se produjeron con ayuda del procedimiento de FDM, barras de tracción verticales y horizontales de acuerdo con las Figuras 1 y 2. Las condiciones de producción se desprenden de la Tabla 3. Para evaluar la calidad de impresión se determinaron la adherencia de estratos o capas (resistencia a la tracción de barras de tracción impresas en vertical), la resistencia a la tracción (de barras de tracción impresas en horizontal) y el alargamiento de rotura (de barras de tracción impresas en horizontal y en vertical) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1:2012 (véase la Tabla 4). Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina de ensayo universal del tipo Z010 de la empresa Zwick/Roell con un extensómetro de contacto para la determinación del alargamiento, una caja dinamométrica de 10 kN y a una velocidad de prueba de 5 mm/min.

35 Tabla 4

Material de moldeo	Adherencia de capas (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura de barras de tracción en horizontal/en vertical (%)
1	9,66	45,18	6/0,4
2	15,36	47,75	6,07/0,65
3	15,67	36,19	7,16/0,88
4	15,45	36,61	7,59/0,85

(continuación)

Material de moldeo	Adherencia de capas (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento de rotura de barras de tracción en horizontal/en vertical (%)
V1	10,3	40,22	7,11/0,42
V2	13,32	43,93	7,81/0,52
V3	11,82	35,09	7,22/0,63
V4	13,46	36,83	7,17/0,7
V5	17,05	37,82	8,13/0,94
V6	14,79	36,78	7,74/0,81

Resultados:

- 5 La calidad de impresión de las barras de tracción impresas a partir de los materiales termoplásticos a partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención es buena. Todas las barras de tracción impresas a partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención presentan propiedades mecánicas satisfactorias para las aplicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Material de moldeo termoplástico para la impresión 3D que contiene una mezcla de los componentes A, B1, B2 y C:

5 A: del 92,9 al 98,59 % en peso de al menos un polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A, que se compone de los componentes a y b:

10 a: del 40 al 90 % en peso de al menos un copolímero vinilaromático a con una masa molar media Mw de 150.000 a 360.000 g/mol, seleccionado del grupo que consiste en: copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, polímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de t-butilo;

15 b: del 10 al 60 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de la resistencia al impacto, de, con respecto a b:

20 b1: del 20 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:

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

b12: del 0 al 30 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, MMA, MSA y N-fenilmaleinimida (N-PMI);

25 b13: del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros de reticulación polifuncionales;

b2: del 10 al 80 % en peso de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:

30 b21: del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso de al menos un monómero aromático de vinilo, preferentemente estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno; b22: del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;

b23: del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado adicional seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI;

35 dando como resultado la suma de a y b el 100 % en peso,

B1: del 1,2 al 3,5 % en peso de al menos una amida o de un derivado de amida de al menos un ácido graso superior saturado con 14 a 22, preferentemente del 16 al 20, átomos de C;

B2: del 0,2 al 0,6 % en peso de al menos una sal de un ácido graso superior saturado con 14 a 22, preferentemente del 16 al 20, átomos de C;

40 C: del 0,01 al 3 % en peso de uno o varios adyuvantes C seleccionados del grupo que consiste en: estabilizadores, retardadores de la oxidación y agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta;

45 dando como resultado la suma de los componentes A, B1, B2 y C el 100 % en peso.

2. Material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene adicionalmente (con respecto a 100 partes en peso del material de moldeo a partir de los componentes A, B1, B2 y C) de 0,01 a 30 partes en peso de uno o varios aditivos y/o adyuvantes D habituales, distintos de los componentes B1, B2 y C.

50 3. Material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** su viscosidad (medida según la norma ISO 11443:2014) a velocidades de cizalladura de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a  $1 \times 10^5$  Pa\*s y su índice de fluidez en volumen (Melt Volume Rate) (MVR, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 6 ml/10 min.

55 4. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el copolímero vinilaromático a es un copolímero de estireno-acrilonitrilo, obtenido mediante polimerización del 18 al 35 % en peso de acrilonitrilo (AN), y del 82 al 65 % en peso de estireno (S).

60 5. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el copolímero de injerto b está compuesto por:

b1: del 40 al 90 % en peso de una base de injerto b1, obtenida mediante polimerización de:

b11: del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 90 al 100 % en peso de butadieno,

65 b12: del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso de estireno; y

b2: del 10 al 60 % en peso de una capa de injerto b2, obtenida mediante polimerización de:

b21: del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso, estireno, y  
b22: del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso de acrilonitrilo.

5  
6. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en el polímero modificado con respecto a la resistencia al impacto A el porcentaje del componente a asciende a del 55 al 85 % en peso, preferentemente del 65 al 85 % en peso, y el porcentaje del modificador de la resistencia al impacto b asciende a del 45 al 15 % en peso, preferentemente del 35 al 15 % en peso.

10  
7. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene:

15  
del 93,5 al 98,2 % en peso de componente A,  
del 1,5 al 3,0 % en peso de componente B1,  
del 0,25 al 0,5 % en peso de componente B2, y  
del 0,05 al 3 % en peso de componente C.

8. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene:

20  
del 95,1 al 97,95 % en peso de componente A,  
del 1,7 al 2,5 % en peso de componente B1,  
del 0,3 al 0,4 % en peso de componente B2, y  
del 0,05 al 2 % en peso de componente C.

25  
9. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** B1 es una amida o derivado de amida del ácido esteárico o behénico, preferentemente etilenbisestearilamida, y B2 es una sal de calcio, magnesio o zinc del ácido esteárico o behénico, preferentemente estearato de magnesio.

30  
10. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el copolímero de injerto b presenta un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de 80 a 1000 nm, preferentemente de 85 a 600 nm.

35  
11. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el modificador de la resistencia al impacto b presenta una distribución del tamaño de partícula trimodal y es una mezcla de copolímeros de injerto de ABS b', b'' y b''', teniendo la base de injerto b1' del copolímero de injerto de ABS b' un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 25 a 200 nm, la base de injerto b1'' del copolímero de injerto de ABS b'' tiene un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 230 a 330 nm y la base de injerto b1''' del copolímero de injerto de ABS b''' tiene un diámetro de partícula medio  $d_{50}$  de 340 a 480 nm.

40  
12. Uso del material de moldeo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la impresión 3D.

13. Uso del material de moldeo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de filamentos para la impresión 3D.

45  
14. Procedimiento para la producción de un material de moldeo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, mediante mezclado de los componentes A, B1, B2, C y dado el caso aditivos y/o adyuvantes D.

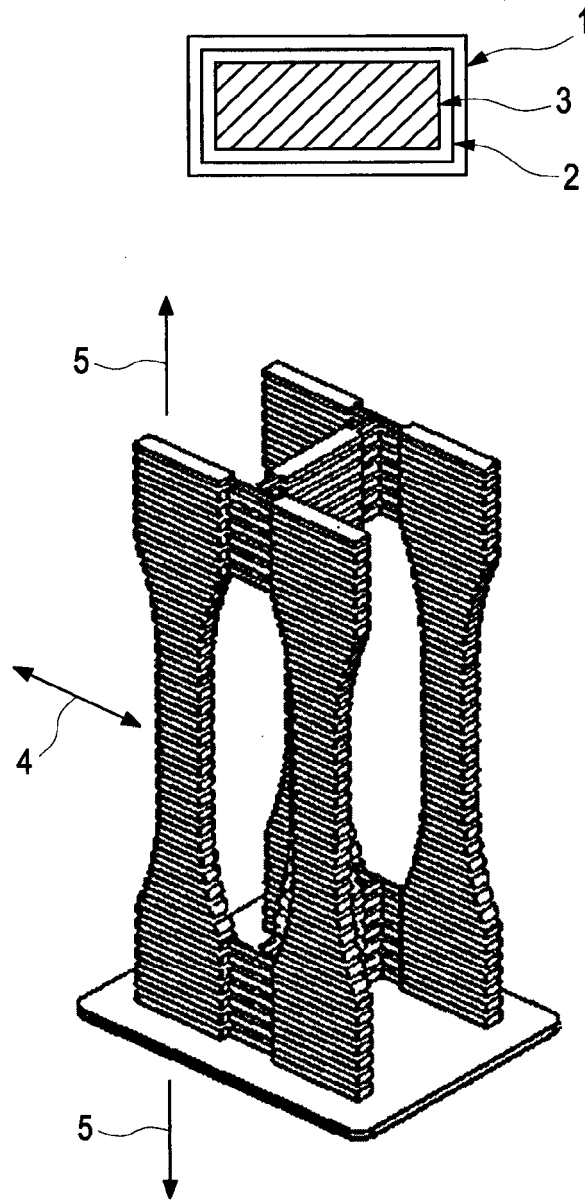


Fig. 2

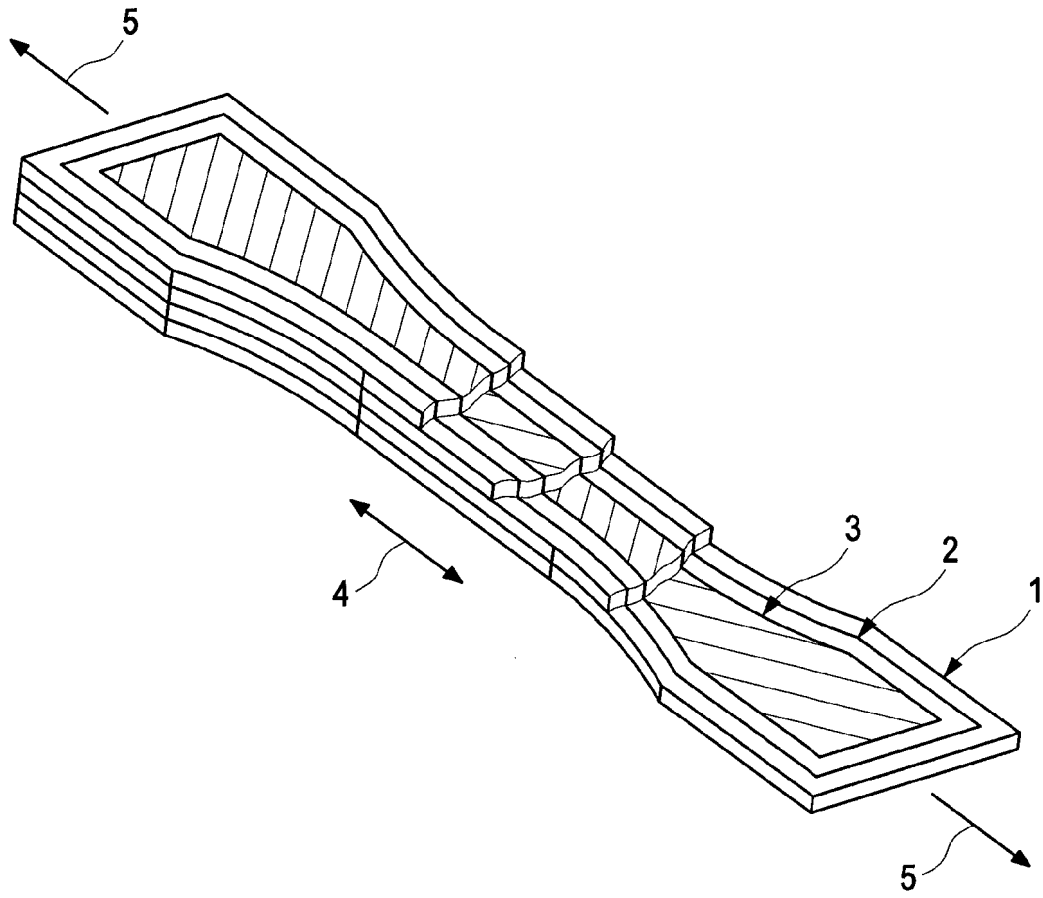


Fig. 1