

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 702**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2017 PCT/EP2017/056220**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17158080**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2017 E 17711157 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3430081**

54 Título: **Uso de masas de moldeo a base de mezclas de copolímeros SAN y poliamida para la impresión en 3D**

30 Prioridad:

17.03.2016 EP 16160892

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

14.07.2020

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 2 773 702 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

Uso de masas de moldeo a base de mezclas de copolímeros SAN y poliamida para la impresión en 3D

5 La invención se refiere al uso de masas de moldeo termoplásticas a base de una combinación (mezcla) de copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) modificado de manera resistente al impacto y poliamida para la impresión en 3D.

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

El documento EP-A 1087862 describe un sistema de prototipado rápido ("Rapid-Prototyping-System") para la fabricación de un objeto tridimensional mediante extrusión y aplicación de material de modelado y de soporte termoplástico que puede solidificarse en varias capas. El material termoplástico se alimenta a través de una bobina.
20 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 utiliza una mezcla de ABS y un copolímero de poliestireno como material de relleno con un porcentaje de hasta el 80 %.

El documento EP-A 1497093 describe un procedimiento para la elaboración de un prototipo de una pieza moldeada por inyección de plástico a partir de un material termoplástico, que se inyecta de manera fluidificada en un molde hasta que llena su cavidad y forma el prototipo después del curado. A este respecto, el prototipo se elabora a través de modelado de deposición fundida ("Fused Deposition Modeling"), un método especial de impresión en 3D. El material termoplástico se selecciona de: ABS, policarbonato, poliestireno, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, PPS, PPE, PEEK, PEAK y mezclas de los mismos, resulta preferente ABS. Para evitar fenómenos de contracción se
25 utilizan preferentemente termoplásticos amorfos.

El documento US 2008/0071030 describe un material termoplástico, que se usa para la elaboración de modelos tridimensionales por deposición multicapa. El material termoplástico contiene un polímero base, seleccionado del grupo que consta de polietersulfonas, polieterimidias, sulfonas de polifenilo, polifenileno, policarbonatos, polisulfonas, poliestirenos, acrilatos, poliamidas amorfas, poliésteres, nailon, polietertercetonas y ABS, y del 0,5 al
35 10 % en peso de un agente desmoldeante de silicona.

Preferentemente se utiliza como polímero base polietersulfona y mezclas de la misma con poliestireno (del 3 al 8 % en peso). Para evitar la contracción se utilizan 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 en 3D. Los materiales de ABS se modifican por monómeros adicionales, oligómeros o polímeros, en particular acrilatos. A modo de ejemplo se mencionan combinaciones de ABS/poli(estireno-acrilonitrilo) modificadas con MMA, en particular
45 CYCOLAC ABS MG 94. No se indican las proporciones de los componentes y la viscosidad de las combinaciones.

Sin embargo, los materiales anteriormente mencionados son con frecuencia demasiado quebradizos para la impresión en 3D y requieren mejoras con respecto a la tenacidad, así como su olor. Aparte de eso, 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 a bajas velocidades de cizallamiento y asimismo requiere mejoras.
50

El documento WO 2015/091817 revela masas de moldeo termoplásticas para impresión en 3D con una relación de resistencia/viscosidad mejorada, que se basan en copolímeros aromáticos de vinilo modificados de manera resistente al impacto, en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Como modificadores de resistencia al impacto se utilizan preferentemente cauchos de injerto de ABS. Las masas de moldeo pueden contener, dado el caso, también otros polímeros seleccionados de policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres y copolímeros de vinilo-dieno aromáticos (SBC) en una cantidad del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 0 al 30 % en peso. No hay ejemplos de esto.
55

60 En el caso de la impresión en 3D de cuerpos de moldeo exigentes (diseñados de manera más complicada) con una formación de puente, la mayoría de las masas de moldeo conocidas del estado de la técnica aún requieren mejoras.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar materiales termoplásticos mejorados de bajo olor para la impresión en 3D, que también son adecuados para la impresión en 3D de voladizos tales como escaleras y de puentes.
65

El objetivo se resolvió mediante el uso de las masas de moldeo descritas a continuación para la impresión en 3D.

El objeto de la invención es el uso de una masa de moldeo termoplástica para impresión en 3D, que contiene o que consta de una mezcla de los componentes:

5 A: del 35 al 60 % en peso de al menos un, preferentemente un, polímero A modificado de manera resistente al impacto, que consta de los componentes a y b:

10 a: del 30 al 95 % en peso de al menos un copolímero de estireno-acrilonitrilo a con una masa molecular promedio M_w de 150 000 a 350 000 g/mol, obtenido por polimerización de:

a1: del 18 al 35 % en peso de acrilonitrilo (AN), y
a2: del 82 al 65 % en peso de estireno (S);

15 b: del 5 al 70 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de resistencia al impacto, con

b1: del 45 al 85 % en peso de una base de injerto b1, obtenido por polimerización de:

20 b11: del 80 al 100 % en peso de 1,3-butadieno,
b12: del 0 al 20 % en peso de estireno;

b2: del 15 al 55 % en peso de un superestrato de injerto b2, obtenido por polimerización de:

25 b21: del 70 al 90 % en peso, preferentemente del 72,5 al 85 % en peso, de estireno;
b22: del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 27,5% en peso, de acrilonitrilo;

dando como resultado la suma de a y b, con respecto a A, el 100% en peso;

30 B: del 33 al 58 % en peso de al menos una, preferentemente una, poliamidas B seleccionada de: poliamida 6 (policaprolactama), poliamida 6,6 (adipamida de polihexametileno), poliamida 4,6 (adipamida de politetrametileno), poliamida 5,10 (adipamida de polipentametileno), poliamida 6,10 (sebacamida de polihexametileno), poliamida 7 (polienantolactama), poliamida 11 (poliundecanolactama) y poliamida 12 (polidodecanolactama);

35 C: del 1 al 10 % en peso de al menos un, preferentemente un, agente de compatibilización C a base de un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, obtenido por polimerización de:

40 C1: del 72 al 84,5 % en peso, preferentemente del 74 al 84 % en peso, de estireno;
C2: del 15 al 27,5 % en peso, preferentemente del 15 a 25% en peso, de acrilonitrilo;
C3: del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso de anhídrido maleico (MSA);

45 D: del 0,01 al 5 % en peso de uno o varios agentes auxiliares D seleccionados de: estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, agentes auxiliares de procesamiento y plastificantes;

E: del 0 al 30 % en peso de uno o varios aditivos adicionales E;

50 dando como resultado la suma de los componentes A, B, C, D y, en caso de estar presente, E, el 100 % en peso (de la masa de moldeo).

55 Generalmente, la viscosidad (medida según la norma ISO 11443:2014) de la masa de moldeo usada de acuerdo con la invención a velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a 1×10^5 Pa*s y el índice de fluidez volumétrico (MVR, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 240 °C y 10 kg de carga) asciende a más de 15 ml/10 min.

La suma de las cantidades indicadas en % en peso de los componentes anteriormente mencionados a1 y a2, b11 y b12, b21 y b22, C1, C2 y C3 siempre dan respectivamente el 100 % en peso.

60 La determinación de la masa molecular promedio en peso M_w se realiza por medio de GPC (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como estándar de polímero) con detección UV (norma DIN EN ISO 16014-5: 2012-10).

65 En el sentido de la presente invención, por impresión en 3D debe entenderse la fabricación de cuerpos de moldeo tridimensionales con ayuda de un dispositivo adecuado para la impresión en 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, por sus siglas en inglés).

El procedimiento FDM es un procedimiento de estratificación por fusión en el que los filamentos de una masa de moldeo adecuada para la impresión en 3D se licúan por calentamiento en la impresora 3D, después la masa de moldeo licuada se aplica en capas por extrusión con una boquilla de calentamiento que se puede mover libremente en el plano de producción sobre una plataforma de construcción móvil (lecho de impresión) o una capa anterior de la masa de moldeo, y luego el material moldeado se solidifica, dado el caso, por enfriamiento.

Resulta preferente una masa de moldeo usada de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, que consta:

del 35 al 50 % en peso del componente A,
del 40 al 58 % en peso del componente B,
del 1 al 10 % en peso del componente C,
del 0,01 al 5 % en peso del componente D, y
del 0 al 20 % en peso del componente E.

Resulta especialmente preferente una masa de moldeo usada de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, que consta:

del 35 al 50 % en peso del componente A,
del 45 al 58 % en peso del componente B,
del 1 al 10 % en peso del componente C,
del 0,01 al 5 % en peso del componente D, y
del 0 al 10 % en peso del componente E.

Resulta incluso más preferente una masa de moldeo usada de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, que consta:

del 40 al 50 % en peso del componente A,
del 45 al 55 % en peso del componente B,
del 2 al 6 % en peso del componente C,
del 0,05 al 3 % en peso del componente D,
del 0 al 10 % en peso del componente E.

Además, resulta incluso más preferente una masa de moldeo usada de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, que consta:

del 40 al 49,95 % en peso del componente A,
del 48 al 55 % en peso del componente B,
del 2 al 6 % en peso del componente C,
del 0,05 al 3 % en peso del componente D, y
del 0 al 9,95 % en peso del componente E.

Resultan preferentes masas de moldeo anteriormente mencionadas en las cuales el componente E no está presente.

Las masas de moldeo adecuadas que pueden usarse de acuerdo con la invención también están disponibles comercialmente como Terblend® N NM-21 EF de la empresa Ineos Styrolution.

Polímero A modificado de manera resistente al impacto

El porcentaje del componente a en el polímero A modificado de manera resistente al impacto asciende preferentemente del 30 al 60 % en peso y el porcentaje del copolímero de injerto b utilizado como modificador de resistencia al impacto asciende del 70 al 40 % en peso.

El porcentaje del componente a en el polímero A modificado de manera resistente al impacto asciende más preferentemente del 40 al 60 % en peso y el porcentaje del copolímero de injerto b utilizado como modificador de resistencia al impacto asciende del 60 al 40 % en peso.

El porcentaje del componente a en el polímero A modificado de manera resistente al impacto asciende de manera incluso más preferente del 50 al 60 % en peso y el porcentaje del copolímero de injerto b asciende del 50 al 40 % en peso.

Copolímero SAN a

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

5 Los copolímeros de SAN a utilizados de acuerdo con la invención contienen generalmente del 18 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 32 % en peso, más preferentemente del 22 al 30 % en peso de acrilonitrilo (AN), y del 82 al 65 % en peso, preferentemente del 80 al 68 % en peso, más preferentemente del 78 al 70 % en peso, de estireno (S), dando como resultado la suma de estireno y acrilonitrilo el 100 % en peso.

10 Los copolímeros SAN a utilizados presentan generalmente una masa molar promedio en peso Mw de 150 000 a 350 000 g/mol, preferentemente de 150 000 a 250 000 g/mol y de manera incluso más preferente a de 150 000 a 200 000 g/mol.

10 El copolímero SAN a tiene habitualmente un número de viscosidad VZ (determinado según la norma DIN 53 726 a 25 °C, en una solución al 0,5 % en peso del polímero a en dimetilformamida) de 52 a 100 y preferentemente de 55 a 80 ml/g.

15 Los copolímeros SAN a se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión, siendo preferente la polimerización en masa y en solución. Los detalles de estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser Múnich 1996, pág. 104 y siguientes así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (ed. J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

25 Como copolímeros SAN a son adecuados copolímeros SAN comerciales tales como, por ejemplo, Luran® de la empresa Styrolution. Preferentemente se usan copolímeros SAN con una proporción S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 67/33 y un MVR (medido según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 10 ml/10 min, tal como por ejemplo, Luran 368. Además, preferentemente se usan copolímeros SAN con una relación S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 65/35 y un MVR (medido según la norma 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 SAN mencionados anteriormente, resultan especialmente preferentes aquellos con un MVR de al menos 10 ml/10 min.

30 Copolímero de injerto (modificador de resistencia al impacto) b

35 De acuerdo con la invención, como modificador de resistencia al impacto se utiliza al menos un modificador de resistencia al impacto de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o al menos un copolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno b. El modificador de resistencia al impacto ABS forma una fase blanda con una temperatura de transición vítrea TG de < 0 °C, preferentemente de < -20 °C, más preferentemente de < -40 °C.

40 El tamaño de partícula de los modificadores de resistencia al impacto b utilizados de acuerdo con la invención asciende generalmente a al menos 80 nm y como máximo a 1 µm, preferentemente de 100 nm a 600 nm, más preferentemente de 150 nm a 500 nm, de manera incluso más preferente de 200 nm a 450 nm. A este respecto, el tamaño de partícula hace referencia al diámetro promedio de partícula d₅₀.

45 La determinación del diámetro promedio de partícula d₅₀ puede determinarse por medición ultracentrífuga (cf. W. Scholtan, H. Lange: *Kolloid Z. u. Z. Polymere* 250, pág. 782 a 796 (1972)).

Pueden utilizarse uno o varios modificadores de resistencia al impacto b con distribuciones de tamaño de partícula uni-, bi-, tri- o multimodal.

50 De acuerdo con la invención, se utiliza al menos un copolímero de injerto (modificador de resistencia al impacto) b con

b1: del 45 al 85 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % en peso, más preferentemente del 55 a 75 % en peso, de una base de injerto b1 obtenida por polimerización de:

55 b11: del 80 al 100 % en peso, preferentemente del 90 a 100 % en peso, de 1,3-butadieno,
b12: del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de estireno,

b2: del 15 al 55 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, más preferentemente del 25 al 45 % en peso, de un superestrato de injerto b2, obtenido por polimerización de:

60 b21: del 70 al 90 % en peso, en particular del 72,5 al 85 % en peso, más preferentemente del 75 al 85 % en peso, de estireno;
b22: del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 27,5 % en peso, más preferentemente del 15 al 25 % en peso, de acrilonitrilo.

65 Resulta preferente al menos un copolímero de injerto b con

b1: del 50 al 80 % en peso de una base de injerto b1 obtenida por polimerización de:
 b11: el 100 % en peso de butadieno; y
 b2: del 20 al 50 % en peso de un superestrato de injerto b2 obtenido por polimerización de:

5

b21: del 70 al 90 % en peso, en particular del 72,5 al 85 % en peso, de estireno,
 b22: del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 27,5 % en peso, de acrilonitrilo.

10 Como base de injerto b1 pueden utilizarse cauchos de butadieno o butadieno-estireno de uso comercial, preferentemente cauchos de butadieno.

Cauchos de butadieno b1 adecuados y copolímeros de injerto de ABS o modificadores de resistencia al impacto de ABS b se describen en el documento EP 0 993 476 B1 y en la publicación WO 01/62848 A1.

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

20 Los procedimientos para preparar los copolímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b se conocen por el experto 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 0 993 476 B1 y WO 01/62848 A1).

25 Habitualmente, se polimeriza 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 de 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 de 10 a 18 átomos de carbono.

30

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 utilizados en la preparación de la base de injerto b1.

35 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 con una relación de agua/monómero de 2: 1 a 0,7: 1.

40 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 consideran 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.

45

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 b11) y b12).

50 Los formadores de radicales y también los emulsionantes se agregan al lote 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).

55

Aparte de eso, se pueden usar conjuntamente reguladores de peso molecular tales como, por ejemplo, etilhexiltioglicolato, mercaptano de n- o t-dodecilo u otros mercaptanos, terpinoles y α -metilestireno dimérico u otros compuestos adecuados para regular el peso molecular. Los reguladores de peso molecular se agregan al lote de reacción de forma discontinua o continua, como se describió previamente para los formadores de radicales y los emulsionantes.

60

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 manera que no hay necesidad de más detalles.

65

En una forma de realización especialmente preferente, se agrega un agente reductor durante el injerto de la base de injerto b1 con los monómeros b21) a b22).

5 En una forma de realización especial, la base de injerto b1 también se puede preparar polimerizando los monómeros b11) a b12) en presencia de un látex finamente dividido (denominado "proceso de látex de semilla" de la polimerización). Este látex se presenta y puede constar de monómeros que forman polímeros elásticos como el caucho, o incluso de otros monómeros como los que ya se han mencionado. Los látex de semilla adecuados constan, por ejemplo, de polibutadieno o poliestireno.

10 En el caso de la técnica de polimerización de semillas, se prepara en primer lugar un polímero finamente dividido, preferentemente un polibutadieno, como látex de semilla y luego se sigue polimerizando para formar partículas más grandes por conversión adicional con monómeros que contienen butadieno (véase, por ejemplo, en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, pág. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). A este respecto, se trabaja preferentemente usando el procedimiento por lotes de semillas o usando el procedimiento de alimentación de semillas.

15 Mediante la utilización de (en particular polibutadieno) látex de semillas con un diámetro promedio de partícula d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm y más preferentemente de 60 a 170 nm, se pueden obtener látex de polibutadieno b1 con un diámetro promedio de partícula d_{50} de 200 a 600 nm, preferentemente de 230 a 480 nm, más preferentemente de 240 a 470 nm, incluso más preferentemente de 250 a 460 nm.

20 Cuando se usan látex de semillas con diámetros promedio de partícula d_{50} por encima de 80 nm, preferentemente por encima de 90 nm y más preferentemente por encima de 100 nm, los propios látex de semillas también se preparan preferentemente por polimerización de semillas. Para ello, se utilizan preferentemente látex de semillas con diámetros promedio de partículas d_{50} de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm.

Las bases de injerto b1 y copolímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b preferentes pueden obtenerse mediante la técnica de polimerización de semillas descrita en el documento WO 01/62848A1.

30 En otra forma de realización preferente, la base de injerto b1 puede prepararse en el denominado procedimiento de alimentación.

35 En este procedimiento, un determinado porcentaje de los monómeros b11) y, dado el caso, b12) se cargan inicialmente y se inicia la polimerización, después de lo cual el resto de los monómeros b11) y, dado el caso, b12) ("porcentaje de alimentación") se agregan como alimentación durante la polimerización.

40 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. En el procedimiento de alimentación, el porcentaje de los monómeros b11) asciende preferentemente del 5 al 50 % en peso, más preferentemente del 8 al 40 % en peso, con respecto a b1. Preferentemente, el porcentaje de alimentación de b11) y, dado el caso, b12) se deja alimentar en el plazo de 1-18 horas, en particular de 2-16 horas, de manera incluso más preferente de 4 a 12 horas.

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

50 Las condiciones exactas de polimerización, en particular el tipo, la cantidad y la dosificación del emulsionante y de los otros auxiliares de polimerización se eligen preferentemente de manera que el látex obtenido del copolímero de injerto o del modificador de resistencia al impacto b presenta un tamaño de partícula promedio, 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 más preferentemente de 90 a 500 nm.

55 Las condiciones de polimerización también pueden coordinarse entre sí de tal manera que las partículas de polímero presenten una distribución de tamaño de partícula bimodal, así, una distribución de tamaño con dos máximos más o menos pronunciados. El primer máximo es más pronunciado (pico relativamente estrecho) que el segundo y se encuentra por regla general de 25 a 200 nm, preferentemente de 60 a 170 nm, más preferentemente de 70 a 150 nm. El segundo máximo es relativamente ancho y se encuentra por regla general de 150 a 800 nm, preferentemente de 180 a 700 nm, más preferentemente de 200 a 600 nm, de manera incluso más preferente de 250 nm a 460 nm. 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).

60 En el caso de una distribución de tamaño de partícula bimodal, el primer máximo (b1') de la base de injerto b1 se encuentra a menudo en un tamaño de partícula promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, más preferentemente de 60 a 170 nm, y el segundo máximo (b1'') de la base de injerto b1 se encuentra en un tamaño de partícula promedio d_{50} de 230 a 480 nm, de manera incluso más preferente de 240 a 470 nm, de manera incluso más preferente de 250 a 460 nm.

De acuerdo con otra forma de realización, 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 promedio d_{50} de 25 a 200 nm, preferentemente de 30 a 180 nm, más preferentemente de 60 a 170 nm, y el segundo máximo (b1'') de la base de injerto b1 se encuentra en un diámetro promedio de partícula d_{50} de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y más preferentemente de 250 a 310 nm, y el tercer máximo (b1''') posee un diámetro promedio de partícula d_{50} de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 a 470 nm y más preferentemente de 360 a 460 nm.

Preferentemente, la distribución del tamaño de partícula trimodal se logra mediante una aglomeración (parcial) de las partículas de polímero. Para ello puede procederse, por ejemplo, como sigue: se polimerizan los monómeros b11) y, dado el caso, b12), los cuales constituyen el núcleo, hasta una conversión de habitualmente al menos el 90 %, preferentemente mayor del 95 %, con respecto a los monómeros utilizados. Esta conversión se alcanza por regla general después de 4 a 20 horas. El caucho de látex obtenido tiene un tamaño de partícula promedio d_{50} de 200 nm como máximo y una distribución de tamaño de partícula estrecha (sistema casi monodisperso).

En el segundo paso, se aglomera el caucho de látex. Por regla general, esto sucede agregando una dispersión de un polímero de éster acrílico. Preferentemente, se utilizan dispersiones de copolímeros de ésteres (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, tales como, 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.

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 aglomerante por 100 partes del látex de caucho, respectivamente calculado sobre sustancias sólidas. La aglomeración se lleva a cabo agregando la dispersión aglomerante 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 de entre 30 y 75 °C.

Aparte de por medio de una dispersión polimérica de éster acrílico, el látex polimérico también puede aglomerarse por otros agentes aglomerantes tales como, por ejemplo, anhídrido acético. También es posible una aglomeración mediante presión o congelación (aglomeración por presión o congelación). Los métodos mencionados se conocen por el experto.

Entre las condiciones mencionadas, solo se aglomera una parte de las partículas de caucho, de manera 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 caucho de látex parcialmente aglomerado obtenido es relativamente estable, de manera que puede almacenarse y transportarse fácilmente sin que ocurra coagulación.

Para lograr una distribución de tamaño de partícula bimodal del copolímero de injerto b, también es posible preparar dos copolímeros de injerto diferentes 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.

Para lograr una distribución de tamaño de partícula trimodal del copolímero de injerto b, también es posible preparar dos bases de injerto diferentes b1' y b1'', que se diferencian en su tamaño medio de partícula, por separado la una de la otra de la manera habitual, juntar las bases del injerto en la relación deseada antes del injerto (o, dado el caso, también después) y luego injertar el superestrato de injerto y después agregar 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 medio de partícula, en la relación de cantidad deseada.

La determinación del diámetro promedio de partícula d_{50} puede determinarse por medición ultracentrífuga (cf. W. Scholtan, H. Lange: *Kolloid Z. u. Z. Polymere* 250, pág. 782 a 796 (1972)); los valores indicados para el contenido de gel hacen referencia a la determinación según el método de jaula de alambre en tolueno (cf. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe*, Parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Los contenidos de gel pueden ajustarse de manera conocida en principio mediante la aplicación de condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo, temperatura de reacción alta y/o polimerización hasta una conversión alta así como, dado el caso, adición de sustancias de reticulación para lograr un alto contenido de gel o, por ejemplo, temperatura de reacción baja y/o interrupción de la reacción de polimerización antes de producirse una reticulación fuerte así como, dado el caso, adición de reguladores de peso molecular para lograr un bajo contenido de gel).

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 hay que mencionar, a modo de ejemplo, la temperatura y la duración de la reacción, la relación

de monómeros, reguladores, iniciador de radicales y, por ejemplo, durante el procedimiento de alimentación, la velocidad de alimentación y la cantidad y el momento de adición del regulador y el iniciador.

5 Un método para caracterizar el estado de reticulación de partículas de polímero reticulado es medir el índice de hinchamiento QI, que es una medida de la hinchabilidad de un polímero más o menos fuertemente reticulado a través de un disolvente. Agentes de hinchamiento habituales son, por ejemplo, metiletilcetona o tolueno. El QI de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se encuentra habitualmente en el intervalo QI = 10 a 60, preferentemente de 15 a 55 y más preferentemente de 20 a 50.

10 Otro método para caracterizar el estado de reticulación es medir los tiempos de relajación de RMN de los protones móviles, los denominados tiempos T2. Cuanto más reticulada esté una determinada red, menores son 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 más preferentemente de 2,5 a 3,8 ms, medido en muestras filmadas a 80 °C.

15 Otra medida para la caracterización de la base del injerto y su estado de reticulación es el contenido de gel, es decir, aquel porcentaje de producto que está reticulado y, con ello, no es soluble en un disolvente determinado. Lógicamente, el contenido de gel se determina en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento.

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

25 La determinación del índice de hinchamiento ocurre, por ejemplo, según el siguiente procedimiento: aproximadamente 0,2 g de la sustancia sólida de una dispersión de base de injerto filmada por evaporación del agua se hincha en una cantidad suficientemente grande (por ejemplo, 50 g) de tolueno. Después de, por ejemplo, 24 h, el tolueno se aspira y se pesa la muestra. Después de secar la muestra al vacío, se pesa nuevamente. El índice de hinchamiento es la relación del peso final después del proceso de hinchamiento respecto al peso final seco después de volver a secar. En consecuencia, el porcentaje de gel se calcula a partir de la relación del peso final seco después de la etapa de hinchamiento respecto al peso inicial antes de la etapa de hinchamiento (x 100 %).

30 La determinación del tiempo T2 ocurre midiendo la relajación de RMN de una muestra filmada y deshidratada de la dispersión de base de injerto. Para ello, por ejemplo, la muestra se seca al vacío durante 3 horas a, por ejemplo, 60 °C tras ventilación durante la noche y luego se mide con un aparato de medición adecuado, por ejemplo, un aparato minispec de la empresa Bruker, a 80 °C. Solo son comparables las muestras que se han medido según el mismo método, puesto que la relajación es claramente dependiente de la temperatura.

La preparación del superestrato de injerto b2 puede realizarse en las mismas condiciones que la preparación de la base de injerto b1, pudiendo prepararse el superestrato b2 en una o varias etapas de procedimiento.

40 Por ejemplo, en el caso de un injerto de dos pasos, puede polimerizarse en primer lugar estireno solo y después estireno y acrilonitrilo en dos etapas consecutivas. Este injerto de dos pasos (en primer lugar estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una forma de realización preferente. Más detalles sobre la preparación de los copolímeros de injerto o los modificadores de resistencia al impacto b están descritos en los documentos DE 12 60 135 y DE 31 49 358.

45 Resulta ventajoso llevar a cabo la polimerización de injerto sobre la base de injerto b1 nuevamente en una 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 preparar la base de injerto b1. Así, por ejemplo, puede resultar conveniente usar un persulfato como iniciador para preparar la base de injerto b1, pero utilizar un sistema iniciador redox para la polimerización de la envoltura de injerto b2. Por lo demás, para la elección del emulsionante, el iniciador y los auxiliares de polimerización se aplica lo mencionado en la preparación de la base de injerto b1. La mezcla de monómeros que va a injertarse puede añadirse a la mezcla de reacción de una vez, intermitentemente en varios pasos o preferentemente de forma continua durante la polimerización.

55 Siempre que, durante el injerto de la base de injerto b1, los polímeros no injertados se produzcan a partir de los monómeros b21) a b22), las cantidades, que se encuentran por regla general por debajo del 10 % en peso de b2, se asignan a la masa del componente b.

60 Poliamida B

Las masas de moldeo utilizadas de acuerdo con la invención contienen, como componente B, una o varias, preferentemente una, poliamida(s) B. Las poliamidas y su preparación se conocen por el experto y se describen en la bibliografía (véase, por ejemplo, Polyamide, *Kunststoff-Handbuch* 3/4, editorial Carl Hanser (7/98); documentos US-B 6812323; WO 95/28443; WO 99/41297).

Por poliamidas B se entienden homopolímeros o copolímeros que presentan grupos amida recurrentes como componente esencial en la cadena principal del polímero. De acuerdo con la invención, se utilizan una o varias poliamidas B seleccionadas de: poliamida 6 (poli-caprolactama), poliamida 6,6 (adipamida de poli-hexametileno), poliamida 4,6 (adipamida de poli-tetrametileno), poliamida 5,10 (adipamida de poli-pentametileno), poliamida 6,10 (sebacamida de poli-hexametileno), poliamida 7 (poli- ϵ -nolactama), poliamida 11 (poli-undecanolactama) y poliamida 12 (poli-dodecanolactama).

Preferentemente, como componente B se utiliza poliamida 6 y/o poliamida-6,6, más preferentemente poliamida 6.

Como monómeros de partida u oligómeros de partida para la preparación de las poliamidas anteriormente mencionadas son apropiados, por ejemplo, monómeros u oligómeros de aminoácidos, tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros; monómeros u oligómeros de amidas de aminoácidos, tales como amida del ácido 6-aminocaproico, amida del ácido 11-aminoundecanoico así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros; monómeros u oligómeros de una alquildiamina, tales como tetrametilendiamina o preferentemente hexametildiamina, con un ácido dicarboxílico alifático tal como ácido sebácico ácido decanedicarboxílico o ácido adípico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros; monómeros u oligómeros de una lactama alifática, tales como ϵ -nolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama, así como homopolímeros, copolímeros o mezclas de tales monómeros de partida u oligómeros de partida.

Los pesos moleculares M_n (promedio en número) de las poliamidas adecuadas como componente B se encuentran preferentemente en el intervalo entre 5000 y 100 000, más preferentemente entre 10 000 y 80 000.

Resultan preferentes poliamidas B con una viscosidad relativa de 2,2 a 4,5, medida en solución al 0,5 % (0,5 g/100 ml) en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 °C.

La poliamida 6 está disponible comercialmente, por ejemplo, como Ultramid® B de la empresa BASF SE (Ludwigshafen).

30 Agente de compatibilidad C

Los terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico (SANMSA) C utilizados de acuerdo con la invención como agentes de compatibilidad C contienen generalmente del 72 al 84,5 % en peso, preferentemente del 74 al 84 % en peso, de estireno C1; del 15 al 27,5 % en peso, preferentemente del 15 a 25% en peso, de acrilonitrilo C2; y del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso, de anhídrido maleico (MSA) C3, dando como resultado la suma de C1, C2 y C3 el 100 % en peso.

Los terpolímeros SANMSA C presentan generalmente una masa molecular promedio M_w de 30 000 a 500 000 g/mol, preferentemente de 50 000 a 250 000 g/mol, más preferentemente de 70 000 a 200 000 g/mol. La determinación de la masa molecular promedio en peso M_w se realiza por medio de GPC (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como estándar de polímero) con detección UV (norma DIN EN ISO 16014-5: 2012-10).

Los terpolímeros SANMSA C se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión, siendo preferente la polimerización en masa y en solución. Los detalles de estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser Múnich 1996, pág. 104 y siguientes así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (ed. J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

50 Agente auxiliar D

La masa de moldeo utilizada de acuerdo con la invención contiene uno o varios agentes auxiliares D seleccionados de: estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, agentes auxiliares de procesamiento y plastificantes. La cantidad total de agentes auxiliares D asciende generalmente del 0,01 al 5 % en peso, en particular del 0,05 al 3 % en peso, con respecto al peso de la masa de moldeo termoplástica.

Preferentemente, la masa de moldeo contiene, como agentes auxiliares D, estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta.

A menudo se utilizan 2 o más de los agentes auxiliares D anteriormente mencionados.

Ejemplos de retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos son los haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo, haluros de sodio, de potasio y/o de litio, dado el caso, junto con haluros de cobre (I), por ejemplo, cloruros, bromuros, yoduros, fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de la

masa de moldeo termoplástica.

Como estabilizadores de UV, que se usan generalmente en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto a la masa de moldeo, cabe mencionar diferentes resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

5 Los agentes lubricantes y desmoldantes, que por regla general pueden utilizarse en cantidades de hasta el 1 % en peso, son, por ejemplo, ácidos grasos de cadena larga tales como el ácido esteárico o el ácido behénico, sus sales (por ejemplo, estearato de Ca, de Mg o de Zn) o ésteres (por ejemplo, estearato de estearilo o tetraestearato de pentaeritritol) así como derivados de amida (por ejemplo, bistearilamida de etileno).

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

15 Como ejemplos de plastificantes cabe mencionar éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)benzenosulfonamida y o- y p-toliletilsulfonamida.

Aditivos E

20 Aparte de eso, la masa de moldeo utilizada de acuerdo con la invención puede contener, dado el caso, uno o varios aditivos E habituales, diferentes de los agentes auxiliares D, tales como tintes, colorantes y pigmentos, cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, agentes de nucleación, retardantes de llama, etc., cuyo porcentaje por regla general no asciende a más del 30 % en peso, preferentemente no a más del 20 % en peso, más preferentemente no a más del 10 % en peso, con respecto a toda la masa de moldeo.

25 En caso de que uno o varios aditivos E estén presentes en la masa de moldeo, su porcentaje mínimo asciende habitualmente al 0,01 % en peso, preferentemente al 0,05 % en peso, especialmente al 0,1 % en peso.

30 Como colorantes pueden añadirse colorantes orgánicos tales como nigrosina, pigmentos tales como dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramar y negro de humo, así como cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos. Ejemplos de esto último son fibras de carbono, fibras de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio (wollastonita), silicato de aluminio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica y feldespato. El porcentaje de tales cargas y colorantes asciende generalmente hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, más preferentemente hasta el 10 % en peso.

35 Como agentes de nucleación pueden utilizarse, por ejemplo, talco, fluoruro de calcio, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio y nailon 22.

40 Para el mejor procesamiento pueden añadirse en cantidades de hasta el 0,1 % en peso agentes anti-apelmazamiento de base mineral a las masas de moldeo de acuerdo con la invención. Como ejemplos cabe mencionar ácido silícico amorfo o cristalino, carbonato de calcio o silicato de aluminio.

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

Preparación de las masas de moldeo

50 La preparación de las masas de moldeo utilizadas de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B, C, D y, dado el caso, E puede realizarse según todos los métodos conocidos.

Para preparar las masas de moldeo termoplásticas, debe realizarse lo siguiente en detalle:
Los copolímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b con distribución de tamaño de partícula uni-, bi- o trimodal se preparan mediante el procedimiento de polimerización en emulsión, como ya se ha descrito anteriormente. La distribución deseada del tamaño de partícula puede ajustarse, como ya se ha descrito, a través de
55 medidas adecuadas familiares para el experto.

La dispersión obtenida de los polímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b puede mezclarse o bien directamente con los componentes a, B, C y/o D, así como, dado el caso, E, o bien puede elaborarse
60 previamente. Resulta preferente la última manera de proceder.

La elaboración de la dispersión de los copolímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b se realiza de una manera conocida en sí. Habitualmente, el copolímero de injerto b se precipita en primer lugar fuera de la dispersión, por ejemplo, agregando 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
65 (coagulación por congelación). La fase acuosa puede separarse de manera habitual, por ejemplo, por cribado, filtración, decantación o centrifugación. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen

copolímeros de injerto o modificadores de resistencia al impacto b humedecidos 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 este.

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

10 Los copolímeros de injerto b habitualmente se mezclan con el copolímero SAN a, la poliamida B y los otros componentes C, D y, dado el caso, E, en un dispositivo de mezcla, produciendo una mezcla polimérica fundamentalmente fundida.

15 "Fundamentalmente fundida" significa que la mezcla polimérica, además del porcentaje fundido (ablandado) predominante, todavía puede contener un cierto porcentaje de componentes sólidos, por ejemplo, cargas y sustancias de refuerzo sin fundir tales como fibras de vidrio, pigmentos, colorantes, etc. "Fundido" significa que la mezcla polimérica es al menos viscosa, así, al menos está ablandada hasta el punto de que tiene propiedades plásticas.

20 Como dispositivos de mezcla se usan aquellos que son conocidos por el experto. Los componentes a, b, B, C, D y E se mezclan, por ejemplo, mediante extrusión, amasado o laminado conjunto, habiéndose aislado los componentes anteriormente mencionados, en caso necesario, previamente de la solución obtenida durante la polimerización o de la dispersión acuosa.

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

30 Como dispositivos de mezcla para llevar a cabo el procedimiento cabe mencionar, por ejemplo, amasadoras internas calentadas que funcionan de manera discontinua con o sin troquel, amasadoras que funcionan de manera continua como, por ejemplo, amasadoras internas continuas, amasadoras de tornillo sin fin con tornillos sin fin que oscilan axialmente, amasadoras Banbury, otras extrusoras así como molinos de cilindros, molinos mezcladores con cilindros calentados y calandrias.

35 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.

40 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 y b, y (siempre que estén contenidos) B y/o C, y debe seleccionarse de manera que se produzca una mezcla polimérica fundamentalmente 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.

45 En una forma de realización preferente, se realiza la mezcla del polímero de injerto b con el copolímero SAN a, la poliamida B y los componentes adicionales C, D y, dado el caso, E, 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 mezcla polimérica se escape).

50 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 resistentes al 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, eliminarse 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.

60 En este denominado procedimiento de separación por aplastamiento (documento EP-B 0 993 476, pág. 13-16) se alimenta a la misma extrusora el copolímero SAN a, la poliamida B, y los componentes C, D y, opcionalmente, E, de manera que la masa de moldeo terminada se extruye como producto del procedimiento.

65 La masa de moldeo utilizada de acuerdo con la invención también se caracteriza por que su contenido de monómero residual no asciende a más de 2000 ppm, preferentemente no a más de 1000 ppm, más preferentemente no a más

de 500 ppm. Por contenido de monómero residual debe entenderse el porcentaje de monómeros que no han reaccionado (no se han incorporados por polimerización) en la masa de moldeo.

5 Aparte de eso, la masa de moldeo utilizada de acuerdo con la invención se caracteriza por que su contenido de disolvente, tal como, por ejemplo, de etilbenceno, tolueno, etc. no asciende a más de 1000 ppm, preferentemente no a más de 500 ppm, más preferentemente no a más de 200 ppm.

10 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 se describe, 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 continuos, evaporadores de película delgada o extrusoras de desgasificación. Mediante el bajo contenido en monómeros residuales así como contenido en agentes disolventes, la masa de moldeo utilizada de acuerdo con la invención es de bajo olor y, por eso, es apropiada de manera excelente para impresoras 3D en el ámbito de uso doméstico (*home-use*) así como para impresoras 3D utilizadas de forma industrial.

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

25 La viscosidad de la masa de moldeo total a velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a 1×10^5 Pa*s, preferentemente no superior a 1×10^4 Pa*s, más preferentemente no superior a 1×10^3 Pa*s.

30 El índice de fluidez volumétrico (MVR, por sus siglas en inglés, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 240 °C y 10 kg de carga) de la masa de moldeo usada de acuerdo con la invención asciende generalmente a más de 15 ml/10 min, preferentemente a más de 20 ml/10 min.

35 Las masas de moldeo anteriormente mencionadas se usan de acuerdo con la invención para la producción de objetos tridimensionales de forma predeterminada (cuerpos de moldeo) con la ayuda de un dispositivo para la impresión en 3D.

40 Resulta preferente el uso de la masa de moldeo anteriormente mencionada en impresoras 3D, que son adecuados para el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM).

A este respecto, pueden utilizarse dispositivos habituales adecuados para la impresión en 3D, en particular impresoras 3D para el uso doméstico (*home-use*). Asimismo, las impresoras 3D son adecuadas para el ámbito industrial.

45 La estructura del objeto tridimensional se realiza generalmente mediante control por ordenador a partir de la masa de moldeo licuada usada de acuerdo con la invención según medidas y formas predeterminadas (CAD).

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

55 Habitualmente, la masa de moldeo usada de acuerdo con la invención en primer lugar se licua y se extruye, se aplican varias capas de la masa de moldeo a una base tal como un soporte o una capa anterior de la masa de moldeo, y después se solidifica el material moldeado mediante enfriamiento por debajo de la temperatura de solidificación de la masa de moldeo.

60 De acuerdo con una forma de realización preferente, un filamento suministrado de la masa de moldeo de acuerdo con la invención se licua en una impresora 3D con una boquilla de calentamiento que puede moverse libremente en el plano de producción, la masa de moldeo licuada se extruye y aplica en capas con ayuda del procedimiento de modelado por deposición fundida y se solidifica, dado el caso, por enfriamiento. La temperatura de la boquilla asciende generalmente de 200 a 270 °C, preferentemente de 230 a 250 °C, en particular a 240 °C.

65 Las masas de moldeo usadas de acuerdo con la invención presentan una relación de tenacidad/viscosidad optimizada y son apropiadas por eso, de manera excelente, para la impresión en 3D. A partir de las masas de moldeo anteriormente mencionadas, a través de la impresión en 3D, se pueden obtener objetos tridimensionales que se caracterizan por una alta calidad, es decir, baja deformación, alta estabilidad dimensional y buena adhesión de

capas de la superficie de contacto entre las capas.

Resulta especialmente preferente el uso de las masas de moldeo anteriormente mencionadas para la impresión en 3D de objetos tridimensionales con formación de puente. La invención se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos y las reivindicaciones.

Ejemplos

Las siguientes masas de moldeo se usaron e investigaron en los ejemplos y ejemplos comparativos:

1A: masa de moldeo del 85 % en peso de copolímero SAN a1 y el 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 55

1B: masa de moldeo del 85 % en peso de copolímero SAN a2 y el 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 37

1C: masa de moldeo del 85 % en peso de copolímero SAN a3 y el 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 9

1D: masa de moldeo del 85 % en peso de copolímero SAN a4 y el 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 12

1E: masa de moldeo del 85 % en peso de copolímero SAN a5 y el 15 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 43

2A: masa de moldeo del 70 % en peso de copolímero SAN a1 y el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 36

2B: masa de moldeo del 70 % en peso de copolímero SAN a2 y el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 24

2C: masa de moldeo del 70 % en peso de copolímero SAN a3 y el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 6

2D: masa de moldeo del 70 % en peso de copolímero SAN a4 y el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 8

2E: masa de moldeo del 70 % en peso de copolímero SAN a5 y el 30 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 27

3A: masa de moldeo del 55 % en peso de copolímero SAN a1 y el 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 22

3B: masa de moldeo del 55 % en peso de copolímero SAN a2 y el 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 14

3C: masa de moldeo del 55 % en peso de copolímero SAN a3 y el 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 4

3D: masa de moldeo del 55 % en peso de copolímero SAN a4 y el 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 5

3E: masa de moldeo del 55 % en peso de copolímero SAN a5 y el 45 % en peso de copolímero de injerto de ABS, MVR (cm³/10 min): 16

4: Terblend® N NM-21 EF de la empresa Styrolution, una combinación de un copolímero SAN modificado de manera resistente al impacto con caucho de injerto de ABS y poliamida 6 en una relación en peso de 50:50, hecho compatible con un copolímero SANMSA que contiene el 2 % de MSA y estabilizado contra la luz y la oxidación, MVR (cm³/10 min) medido de acuerdo con la norma ISO 1133-1:2011 a 240 °C y 10 kg de carga: 60.

En el caso de las masas de moldeo 1A a 1E, 2A a 2E y 3A a 3E (preparación de acuerdo con el documento WO 2015/091817 A1, páginas 44 a 47), se trata de ejemplos que no de acuerdo con la invención. Los valores de MVR de las masas de moldeo 1A-3E se midieron según la norma ISO 1133-1:2011 a 220 °C y 10 kg de carga.

La masa de moldeo 4 es un ejemplo de acuerdo con la invención.

En las masas de moldeo 1A a 1E, 2A a 2E, 3A a 3E se utilizaron los siguientes copolímeros SAN a1 a a5:

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

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

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

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

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

Como modificador de resistencia al impacto para las masas de moldeo 1A a 1E, 2A a 2E, 3A a 3E se utilizó un copolímero de injerto de ABS con una distribución de tamaño de partícula trimodal (documento WO 2015/091817 A1, páginas 44 a 45). La composición y preparación de las masas de moldeo 1A a 1E, 2A a 2E, 3A a 3E se describe en el documento WO 2015/091817 A1 (páginas 44 a 47).

Las masas de moldeo 1A a 1E, 2A a 2E, 3A a 3E se estabilizaron respectivamente con el 0,2 % en peso de Irganox 1076 y el 0,3 % en peso de Irganox PS802.

Ensayos de modelado por deposición fundida para investigar la calidad de formación de puente

La figura 1 muestra un cuerpo de prueba con puentes de diferentes longitudes.

A partir de las masas de moldeo 1A a 4 se prepararon cuerpos de prueba de este tipo con formación de puente con la ayuda del procedimiento FDM. Las condiciones de fabricación pueden deducirse de la siguiente tabla 1.

Tab. 1

Impresora 3D	Modificación a la base de Ultimaker 1
Rebanadora	CuraEngine
Interfaz	pronterface
Diámetro de la boquilla	0,4 mm
Temperatura de la boquilla	240 °C
Lecho de impresión	Aluminio+poliimida (Kapton)
Temperatura del lecho de impresión	135 °C
Temperatura del espacio constructivo	aprox. de 40 °C a 55 °C
Forma de la muestra	Puente Longitud 10/20/30/40/50 mm Anchura 5 mm Altura 2 mm
Grosor de capa	0,25 mm
Grado de llenado	30 %
Velocidad de impresión	30 mm/s

Para evaluar la calidad del cuerpo de prueba obtenido mediante la impresión en 3D, se evaluó la calidad del puente mediante control visual (inspección visual).

A este respecto, se aplicaron los siguientes criterios:

Criterio	Puntos
Puente impreso	+2
cuerdas individuales, móviles y combadas	-1
Estructura de relleno reconocible	-1

Un puente óptimo obtiene 2 puntos de acuerdo con esta escala de calificaciones, pudiendo darse en conjunto hasta 2 puntos para cuerdas individuales, móviles y combadas y una estructura de relleno reconocible y, por lo tanto, siendo un cero un mal resultado.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Con las masas de moldeo 4 de acuerdo con la invención se obtuvieron muy buenos cuerpos de prueba (puntuación total: 7), que siempre se clasificaron con 1 o 2 puntos de calificación y que presentan una buena calidad (1 punto de calificación) incluso con una longitud de puente de 50 mm. A partir de la mayoría de las masas de moldeo de los ejemplos comparativos no se pudo obtener ningún puente de calidad satisfactoria con una longitud de puente de 50 mm, de manera que los cuerpos de prueba se clasificaron con cero puntos.

ES 2 773 702 T3

Tabla 2

	Puntos de calificación de los cuerpos de prueba a partir de las masas de moldeo 1A a 3E							
Masa de moldeo	1A	1B	1C	1D	1E	2A	2B	2C
Formación de puente (longitud)								
10 mm	2	2	2	2	2	2	2	2
20 mm	1	1	2	2	2	0	1	2
30 mm	1	1	0	1	1	1	1	0
40 mm	2	0	1	1	0	1	0	0
50 mm	1	0	0	0	0	0	0	0
Puntuación total	7	4	5	6	5	4	4	4

	Puntos de calificación de los cuerpos de prueba a partir de las masas de moldeo 1A a 3E							
Masa de moldeo	2D	2E	3A	3B	3C	3D	3E	4
Formación de puente (longitud)								
10 mm	2	2	2	2	2	2	2	2
20 mm	2	2	1	1	2	2	2	1
30 mm	0	1	1	0	0	0	0	1
40 mm	0	0	1	1	0	0	0	2
50 mm	0	0	0	0	0	0	0	1
Puntuación total	4	5	5	4	4	4	4	7

REIVINDICACIONES

1. Uso de una masa de moldeo termoplástica para la impresión en 3D, que consta de una mezcla de componentes A a E:
- 5 A: del 35 al 60 % en peso de al menos un polímero A modificado de manera resistente al impacto, que consta de los componentes a y b:
- 10 a: del 30 al 95 % en peso de al menos un copolímero de estireno-acrilonitrilo a con una masa molecular promedio Mw de 150 000 a 350 000 g/mol, obtenido por polimerización de:
- a1: del 18 al 35 % en peso de acrilonitrilo (AN), y
a2: del 82 al 65 % en peso de estireno (S);
- 15 b: del 5 al 70 % en peso de al menos un copolímero de injerto b como modificador de resistencia al impacto, con
- b1: del 45 al 85 % en peso de una base de injerto b1, obtenido por polimerización de:
- 20 b11: del 80 al 100 % en peso de 1,3-butadieno, b12: del 0 al 20 % en peso de estireno;
- b2: del 15 al 55 % en peso de un superestrato de injerto b2, obtenido por polimerización de:
- 25 b21: del 70 al 90 % en peso, preferentemente del 72,5 al 85 % en peso, de estireno; b22: del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 27,5% en peso, de acrilonitrilo;
- B: del 33 al 58 % en peso de al menos una poliamida B seleccionada de: poliamida 6 (policaprolactama), poliamida 6,6 (adipamida de polihexametileno), poliamida 4,6 (adipamida de politetrametileno), poliamida 5,10 (adipamida de polipentametileno), poliamida 6,10 (sebacamida de polihexametileno), poliamida 7 (polienantolactama), poliamida 11 (poliundecanolactama) y poliamida 12 (polidodecanolactama);
- 30 C: del 1 al 10 % en peso de al menos un agente de compatibilidad C a base de un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico obtenido por polimerización de:
- C1: del 72 al 84,5 % en peso, preferentemente del 74 al 84 % en peso, de estireno;
C2: del 15 al 27,5 % en peso, preferentemente del 15 a 25% en peso, de acrilonitrilo;
C3: del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 3 % en peso, de anhídrido maleico;
- D: del 0,01 al 5 % en peso de uno o varios agentes auxiliares seleccionados de: estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, agentes auxiliares de procesamiento y plastificantes;
- 40 E: del 0 al 30 % en peso de uno o varios aditivos adicionales E;
dando como resultado la suma de los componentes A, B, C, D y, en caso de estar presente, E, el 100% en peso.
2. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la viscosidad (medida según la norma ISO 11443:2014) de la masa de moldeo a de velocidades de cizallamiento de 1 a 10 1/s y a temperaturas de 250 °C no es superior a 1×10^5 Pa*s y el índice de fluidez volumétrico (MVR, medido según la norma ISO 1133-1:2011 a 240 °C y 10 kg de carga) de la masa de moldeo asciende a más de 15 ml/10 min.
3. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el componente B es poliamida-6.
- 50 4. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 que consta:
- 55 del 35 al 50 % en peso del componente A,
del 40 al 58 % en peso del componente B,
del 1 al 10 % en peso del componente C,
del 0,01 al 5 % en peso del componente D, y
del 0 al 20 % en peso del componente E.
- 60 5. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 que consta:
- 65 del 35 al 50 % en peso del componente A,
del 45 al 58 % en peso del componente B,
del 1 al 10 % en peso del componente C,
del 0,01 al 5 % en peso del componente D, y
del 0 al 10 % en peso del componente E.

6. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 que consta:
- 5 del 40 al 50 % en peso del componente A,
del 45 al 55 % en peso del componente B,
del 2 al 6 % en peso del componente C,
del 0,05 al 3 % en peso del componente D,
del 0 al 10 % en peso del componente E.
- 10 7. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que**, en el polímero A modificado de manera resistente al impacto, el porcentaje del componente a asciende del 30 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 60 % en peso, y el porcentaje del copolímero de injerto b utilizado como modificador de resistencia al impacto asciende del 70 al 40 % en peso, preferentemente del 60 al 40 % en peso.
- 15 8. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos un copolímero de injerto b se utiliza con:
- del 50 al 80 % en peso de una base de injerto b1 obtenida por polimerización de:
b11: el 100 % en peso de butadieno; y
 - 20 del 20 al 50 % en peso de un superestrato de injerto b2 obtenido por polimerización de:
b21: del 70 al 90 % en peso, en particular del 72,5 al 85 % en peso, de estireno,
b22: del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 27,5 % en peso, de acrilonitrilo.
- 25 9. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el tamaño de partícula (d_{50}) del copolímero de injerto b asciende al menos a 80 nm y como máximo a 1 μm , preferentemente de 100 nm a 600 nm.
- 30 10. Uso de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la impresión en 3D de objetos tridimensionales con formación de puente.

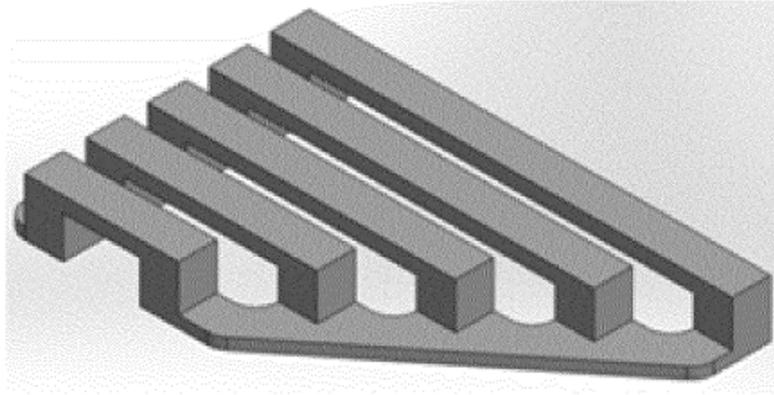


Figura 1