

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 963**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/372 (2006.01)

C08J 3/215 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2017 PCT/EP2017/063652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17211783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2017 E 17728188 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3464467**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una dispersión estabilizadora y procedimiento para la producción de una composición termoplástica estabilizada con la dispersión estabilizadora**

30 Prioridad:

06.06.2016 EP 16173098

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

09.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MICHELS, GISBERT;
JANSEN, ULRICH;
EISENTRÄGER, FRANK y
KAMINSKY, STEFAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 781 963 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una dispersión estabilizadora y procedimiento para la producción de una composición termoplástica estabilizada con la dispersión estabilizadora

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una dispersión estabilizadora S, en donde la dispersión estabilizadora es una composición acuosa que comprende al menos un estabilizador fenólico A, al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B, al menos un tensioactivo C y al menos un componente de aceite de silicona D. Adicionalmente, la presente invención se dirige a un procedimiento para la producción una
10 composición de moldeo termoplástica, en particular una composición basada en copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) utilizando la dispersión estabilizadora S.

15 Las dispersiones de polímeros, en particular los denominados cauchos de emulsión o látex de polímeros, que se obtienen por polimerización en emulsión se utilizan para una muy amplia variedad de aplicaciones, p. ej. pinturas en emulsión, recubrimientos de papel, acabado de cuero, acabado textil, materias primas para adhesivos. Adicionalmente, es bien conocida la incorporación de cauchos de injerto de emulsión sólidos aislados a composiciones de moldeo termoplásticas como modificadores de impacto.

20 Es conocida en el estado de la técnica la incorporación de cauchos de injerto en emulsión, p. ej. cauchos de polibutadieno injertados, en copolímeros de estireno acrilonitrilo (SAN) o en copolímeros de metil estireno y acrilonitrilo para mejorar la resistencia al impacto de la composición termoplástica. Tales copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) y copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y metil estireno se han utilizado durante muchos años para la producción de artículos moldeados para varias aplicaciones, p. ej. para el sector del automóvil. En general, tales artículos moldeados SAN/ABS con una resistencia al impacto modificada se pueden producir mediante
25 polimerización por injerto de estireno y acrilonitrilo (matriz SAN) en presencia de un látex de polibutadieno o mediante la mezcla de un látex de polibutadieno injertado con estireno y acrilonitrilo, que se prepara y aísla por separado, y la matriz SAN termoplástica.

30 Además de las propiedades mecánicas ventajosas particulares de las composiciones de ABS, tales como alta resistencia al impacto y resistencia al impacto dentado, alta elasticidad y buena procesabilidad (índice de flujo en estado fundido), la resistencia contra la influencia del calor y la descomposición por UV son de particular importancia. Para la estabilización de composiciones de polímeros de ABS u otros polímeros producidos por polimerización en emulsión de injerto sobre látex de polibutadieno, a menudo es necesario añadir estabilizadores, en particular en forma de dispersiones, para evitar la descomposición oxidativa de los polímeros, p. ej. promovida por la
35 luz, UV, estrés por calor.

Por ejemplo, las composiciones de ABS termoplásticas y las composiciones de ABS estabilizadas y su preparación se describen en los documentos WO 2001/62848, WO 2008/020012 y WO 2009/071537.

40 Normalmente, tales dispersiones estabilizadoras comprenden antioxidantes fenólicos para estabilizar el polímero con respecto a los fenómenos oxidativos. A menudo, los antioxidantes fenólicos se utilizan combinados con co-estabilizadores, tales como compuestos orgánicos de azufre (compuestos organosulfurados) o compuestos orgánicos de fósforo (compuestos organofosforados). También es común la utilización de aditivos adicionales, tales como estabilizadores de luz, agentes antiestáticos y aditivos habituales adicionales en la producción de la dispersión
45 estabilizadora y/o de las composiciones termoplásticas. En particular, se utilizan los aceites de silicio, tales como el polidimetilsiloxano, como aditivos en composiciones de ABS en particular para mejorar la resistencia contra compuestos químicos y para mejorar la resistencia al impacto.

50 Normalmente, las dispersiones son sistemas que consisten en al menos una fase interna (también llamada fase dispersa), que se distribuye de manera homogénea y fina en la denominada fase externa o continua. Normalmente, las dispersiones se preparan introduciendo la energía de dispersión requerida en el sistema, p. ej. por energía mecánica. Como regla general, en dispersiones comunes, llamadas macro dispersiones, el tamaño medio de las partículas de fase dispersa está en el intervalo de 100 nm y 1 mm. Las macroemulsiones son termodinámicamente inestables y, a menudo, se separan en un cierto tiempo dependiendo de las condiciones, tales como la
55 estabilización, la temperatura y el valor del pH. Un experto en la técnica conoce varios métodos y dispositivos para la preparación de dispersiones. Las sustancias tensioactivas, los llamados tensioactivos o agentes dispersantes, que facilitan la formación de partículas de fase dispersa (p. ej., gotas o partículas sólidas) y contrarrestan la separación de fases, son normalmente componentes importantes de la dispersión.

60 La dispersión acuosa del estabilizador para estabilizar las composiciones de ABS frente el calor y la descomposición por UV, que comprende un estabilizador fenólico y un co-estabilizador, como compuestos orgánicos de azufre (compuestos organosulfurados) o compuestos orgánicos de fósforo, a menudo se tiene que preparar utilizando costosos procedimientos de múltiples fases para garantizar una distribución homogénea de los componentes. El documento DE-A 19946519 describe un procedimiento continuo para la producción de dispersiones o emulsiones

estabilizadoras que contienen antioxidantes fenólicos y/o co-estabilizadores que contienen azufre o fósforo, p. ej. 3,3'-ditiopropionato de didodecilo. De acuerdo con el documento DE 19946519 los componentes se añaden a la fase acuosa y se homogenizan en un elemento de rotor y estator, preferiblemente los componentes estabilizadores se homogenizan en dos o más etapas. El documento DE 19946519 no revela qué tamaño de partículas y distribución de tamaño de partículas se logran utilizando el procedimiento descrito. Adicionalmente, en el documento DE 19946519 no se describe cómo producir una composición de ABS que comprenda el estabilizador, el co-estabilizador y el aceite de silicona.

Existe la necesidad de un procedimiento simple, económico y versátil, para producir una dispersión estabilizadora y de un método mejorado para incorporar tal dispersión estabilizadora a una composición de moldeo de ABS. Adicionalmente, un objetivo de la presente invención es proporcionar copolímeros de injerto de ABS y composiciones de los mismos con mejor estabilidad y buenas propiedades mecánicas, que se estabilizan con dicha dispersión estabilizadora mejorada que contiene antioxidantes fenólicos, co-estabilizador que contiene grupos tio y otros componentes.

Sorprendentemente, se ha encontrado que se pueden obtener dispersiones estabilizadoras mejoradas cuando los componentes se añaden en un intervalo específico y a una temperatura seleccionada. Adicionalmente, la etapa de homogeneización se ha mejorado para obtener la dispersión con una fase dispersa distribuida homogénea. Adicionalmente, se ha encontrado que tal dispersión estabilizadora para la estabilización de las composiciones de moldeo de ABS se puede optimizar mediante la incorporación de al menos un componente de aceite de silicona a la dispersión estabilizadora.

La presente invención está dirigida a un procedimiento para la producción una dispersión estabilizadora S que comprende

- a) al menos un estabilizador fenólico A;
- b) al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- c) al menos un tensioactivo C;
- d) al menos un componente de aceite de silicona D;
- e) opcionalmente al menos un componente adicional E; y
- f) una fase acuosa P que comprende al menos 80% en peso, basado en la fase acuosa total P, de agua;

en donde el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- i) proporcionar una composición acuosa que comprende la fase acuosa P;
- ii) añadir al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B a la composición acuosa obtenida en la etapa i), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- iii) añadir el al menos un estabilizador fenólico A a la composición acuosa obtenida en la etapa ii), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- iv) añadir al menos un tensioactivo C;
- v) añadir al menos un componente de aceite de silicona D y opcionalmente al menos un componente adicional E;
- vi) homogeneizar la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) en donde la composición acuosa se hace pasar al menos una vez a través de al menos un dispositivo de homogeneización, preferiblemente al menos una vez a través de al menos una boquilla de homogeneización, en donde se obtiene la dispersión estabilizadora S, que consiste en una fase continua y al menos una fase dispersa.

Adicionalmente, la invención se dirige a un procedimiento para la producción una composición de moldeo termoplástica basada en copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), en donde la dispersión estabilizadora S se añade al caucho de injerto de ABS después de su polimerización en emulsión.

La dispersión estabilizadora obtenida por el procedimiento de la invención muestra una excelente estabilidad frente a la agregación y la sedimentación. La dispersión estabilizadora obtenida por el procedimiento de la invención se puede caracterizar por partículas pequeñas y homogéneas distribuidas de la fase dispersa. En particular, el tamaño medio de partícula ponderado D_{50} de la fase dispersa de las dispersiones estabilizadoras obtenidas por el procedimiento de la invención, es decir, en la etapa vi), puede estar por debajo de 3 μm , preferiblemente por debajo de 2 μm y lo más preferiblemente por debajo de 1,5 μm . Adicionalmente, es posible obtener una dispersión

estabilizadora mejorada que ya comprende el componente de aceite de silicona D. Cuando tales dispersiones se utilizan en la preparación de copolímeros de ABS, no es necesario añadir ningún aceite de silicona adicional más adelante en el procedimiento de producción, de modo que las etapas de composición adicionales para la adición de aditivos se reducen o incluso no son necesarios en absoluto en el procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica.

La resistencia al calor y a los rayos UV de las composiciones de moldeo termoplásticas de ABS y los artículos de moldeo que contienen dichas dispersiones estabilizadoras mejoran significativamente en comparación con las composiciones ABS, en las que la dispersión estabilizadora y el aceite de silicona se añaden por separado. Las propiedades mecánicas de las composiciones de moldeo y los artículos de moldeo, especialmente la resistencia al impacto, se mantienen o mejoran.

Las composiciones de moldeo termoplásticas basadas en copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) obtenidos por el procedimiento de la invención y sus partes moldeadas muestran mejor estabilidad térmica y resistencia frente a la descomposición oxidativa. Las propiedades mecánicas de la composición de moldeo termoplástica y las piezas moldeadas también mejoran o al menos permanecen sin cambios. Especialmente la resistencia al impacto y el flujo en estado fundido de la composición de moldeo termoplástica y las piezas moldeadas según la invención se mejoran en comparación con las composiciones de moldeo estabilizadas con la dispersión estabilizadora según el estado de la técnica.

En términos de la presente invención, una dispersión significa un sistema que consta de al menos dos fases, en donde la denominada fase interna o dispersa se distribuye fina y homogéneamente en la denominada fase externa o continua. Típicamente, las al menos dos fases de una dispersión están en estado líquido o sólido. En particular, las dispersiones estabilizadoras S descritas en la presente invención pueden ser emulsiones, suspensiones o suspoemulsiones.

De acuerdo con la presente invención, el término emulsión se utiliza para hacer referencia a un sistema de al menos dos fases líquidas que no son homogéneamente miscibles entre sí y en donde la fase dispersa está presente distribuida en forma de pequeñas gotitas en la segunda fase continua. Por ejemplo, una emulsión de aceite en agua (emulsión O/W) es una emulsión, en la que las gotitas de la fase no polar (por ejemplo, gotitas de aceite) están presentes en la fase polar continua (por ejemplo, la fase acuosa). En consecuencia, una emulsión de agua en aceite (emulsión W/O), que también se conoce como emulsión inversa, es una emulsión, en la que las gotitas de la fase polar (por ejemplo, gotitas de agua) están presentes en la fase no polar continua (por ejemplo, fase oleosa).

De acuerdo con la presente invención, el término suspensiones se utiliza para hacer referencia a un sistema de al menos una fase sólida dispersa en al menos una fase líquida continua en donde la fase sólida dispersa está presente distribuida en forma de pequeñas partículas sólidas en la fase continua líquida.

De acuerdo con la presente invención, el término suspoemulsión se utiliza para hacer referencia a un sistema de al menos una fase dispersa sólida, al menos una fase dispersa líquida y al menos una fase continua líquida. Por ejemplo, podría ser posible que la fase líquida dispersa se distribuya en forma de pequeñas gotitas en la fase líquida continua y que la fase sólida dispersa esté presente en forma de pequeñas partículas sólidas contenidas en las gotitas de la fase líquida dispersa. Por ejemplo, podría ser posible que la al menos una fase líquida dispersa esté presente en forma de pequeñas gotitas distribuidas en la fase líquida continua y la al menos una fase dispersa sólida esté presente en forma de pequeñas partículas sólidas distribuidas en la fase líquida continua.

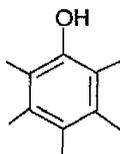
Típicamente en una macrodispersión (p. ej., macroemulsión o macro-suspoemulsión) la al menos una fase dispersa se distribuye finamente en la fase continua, en donde normalmente el tamaño promedio de las partículas (p. ej., gotitas) de la fase dispersa está en el intervalo de 100 nm a 1 mm, preferiblemente de 100 a 100.000 nm, más preferiblemente de 100 a 10.000 nm, lo más preferiblemente de 500 a 3.000 nm. En particular, la dispersión estabilizadora S puede denominarse macrodispersión.

En particular, la presente invención se dirige a un procedimiento para la producción una dispersión estabilizadora acuosa S que comprende una fase continua acuosa P. En particular, la dispersión estabilizadora S, consiste en al menos una fase dispersa y la fase acuosa P como fase continua, en donde la fase acuosa P comprende al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, basado en la fase acuosa total P, de agua, y la fase dispersa comprende los estabilizadores A y B descritos a continuación. Preferiblemente, la fase dispersa comprende o está compuesta principalmente por los estabilizadores A y B y el componente de aceite de silicona D en donde los estabilizadores A y B y el componente de aceite de silicona D pueden estar cada uno en estado sólido y/o fluido.

Los componentes utilizados para la preparación de la dispersión estabilizadora S pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. El procedimiento de preparación para las dispersiones estabilizadoras se puede adaptar a la consistencia de los materiales de partida.

Estabilizador fenólico A

El al menos un estabilizador fenólico A utilizado en el procedimiento de la presente invención se selecciona preferiblemente entre antioxidantes fenólicos. En términos de la presente invención, el antioxidante fenólico es un compuesto orgánico que comprende al menos un elemento de estructura fenólica

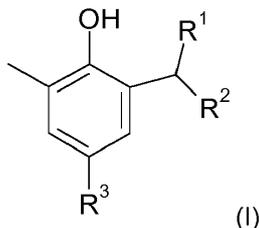


El al menos un estabilizador fenólico A se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 30% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

Los estabilizadores fenólicos A adecuados pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. El procedimiento de la invención también permite en particular el uso de antioxidantes cuyo punto de fusión es superior a 100°C. Preferiblemente, el estabilizador fenólico A muestra un punto de fusión por debajo de 150°C, preferiblemente por debajo de 140°C, más preferiblemente por debajo de 120°C. Preferiblemente, el estabilizador fenólico S muestra un punto de fusión en el intervalo de 80 a 150°C, preferiblemente de 90 a 140°C, más preferiblemente de 100 a 120°C.

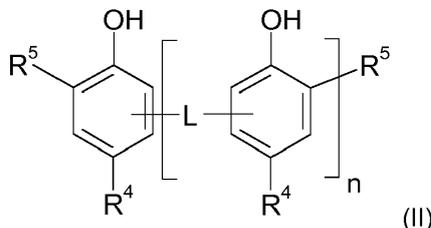
Los estabilizadores fenólicos A adecuados y los métodos para su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 199 46 519, EP-A 0 669 367, US 5.196.142 y en el libro "Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme" de J. Voigt, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-Nueva York, 1966.

Preferiblemente, el al menos un estabilizador fenólico A se selecciona entre los compuestos de acuerdo con las fórmulas (I) o (II) descritas a continuación:



siendo

R¹ alquilo C₁-C₆, preferiblemente metilo o etilo;
 R² alquilo C₂-C₃₀, y
 R³ alquilo C₁-C₄;



siendo

R⁴ alquilo C₁-C₆ independientemente entre sí;
 R⁵ alquilo C₁-C₆ o ciclohexilo independientemente entre sí;
 L alquilenos C₁-C₆, preferiblemente -CH₂-, o un grupo conector triciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano de fórmula



más preferiblemente triciclo[5,2,1,0^{2,6}]decan-3-3-ilo;
 y n es de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 3.

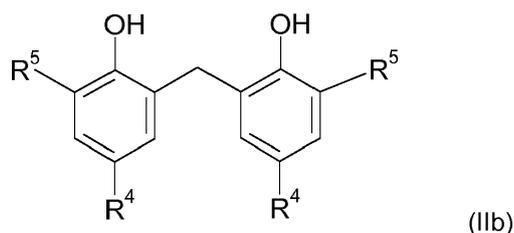
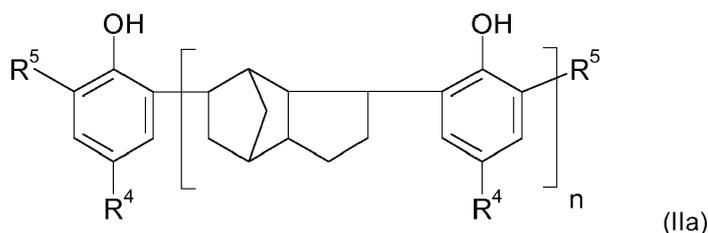
Se prefieren los compuestos de fórmula (I) en donde

- 5 R^1 es metilo o etilo;
 R^2 es alquilo C_2-C_{30} , preferiblemente alquilo C_9-C_{20} , más preferiblemente alquilo $C_{12}-C_{18}$
 R^3 es metilo o etilo.

Se prefieren los compuestos de fórmula (II) en donde

- 10 R^4 es alquilo C_1-C_4 independientemente entre sí, más preferiblemente metilo o etilo;
 R^5 es alquilo C_1-C_4 o ciclohexilo independientemente entre sí, más preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, sec-butilo o terc-butilo,
L es $-CH_2-$ o triciclo[5,2,1,0^{2,6}]decan-3-3-ilo y n es de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 3, más preferiblemente 1.

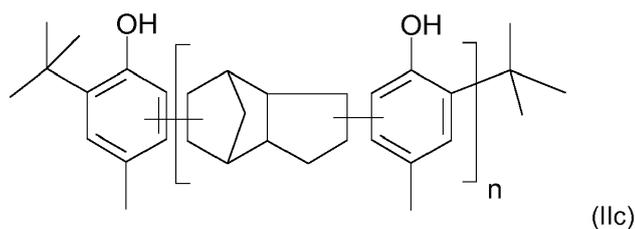
15 En una realización más preferida, el al menos un estabilizador fenólico A es un compuesto de fórmula (IIa) o (IIb):



20 en donde los radicales R^4 y R^5 y el índice n se definen como antes.

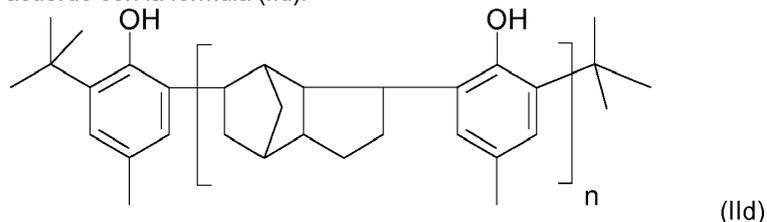
Los compuestos de las fórmulas (I), (II), (IIa) y (IIb) también pueden estar presentes en forma de una mezcla de compuestos individuales.

25 En una realización preferida, el al menos un estabilizador fenólico A es un compuesto de acuerdo con la fórmula (IIc)



siendo n = 1-5, preferiblemente 1-3

30 En una realización preferida, el al menos un estabilizador fenólico A es un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno de acuerdo con la fórmula (IId):



siendo n = 1-5, preferiblemente 1-3, más preferiblemente 1.

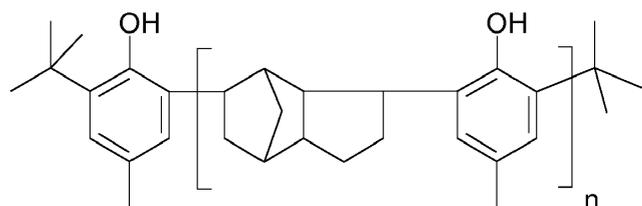
35 En una realización preferida, el producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno utilizado como

estabilizador fenólico A tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 600-700 g/mol.

En una realización preferida, el estabilizador fenólico A consiste en uno o más de los compuestos de Fórmula (IIc) o (IId) mencionados anteriormente, solos o en combinación con otros estabilizadores fenólicos.

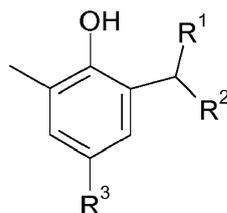
Por ejemplo, un producto de reacción butilado comercialmente disponible de p-cresol y dicitopentadieno (Núm. Reg. CAS 68610-51-5), que se puede utilizar preferiblemente como estabilizador fenólico A, es Wingstay® L (de Omnova Solutions Inc., Fairlawn, Ohio, EE.UU.); Ionol® LC (de Raschig GmbH, Ludwigshafen, Alemania) o Lowinox® CPL (de Addivant, Middlebury, EE.UU.).

En una realización preferida, el al menos un estabilizador fenólico A se selecciona del grupo que consiste en 3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno de acuerdo con la fórmula (IId)



(IIc)

siendo $n = 1-3$; 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)butano; 2,2'-metilenbis(6-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); y compuestos de la fórmula (I)



(I)

en donde R^1 es metilo o etilo, R^2 es alquilo C_2-C_{20} y R^3 es alquilo C_1-C_4 .

La dispersión estabilizadora S de la invención también puede comprender otros antioxidantes convencionales además de los compuestos de fórmulas (I) y (II) como estabilizadores fenólicos A. Por ejemplo, tales antioxidantes adicionales son monofenoles alquilados; alquiltiometilfenoles; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas; difenil tioéteres hidroxilados; y alquilidenobisfenoles. Tales antioxidantes se describen, por ejemplo, en el documento WO 01/23498.

Preferiblemente, los estabilizadores fenólicos A son al menos un compuesto seleccionado entre 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (CAS 128-37-0); 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octilo (CAS 12643-61-0), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de hexametileno (CAS 35074-77-2), N,N'-1,6-hexanodilbis{3-[4-hidroxi-3,5-bis(2-metil-2-propanil)fenil]propanamida} (CAS 23128-74-7), bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol (CAS 36443-68-2); 2-terc-butil-4-[1-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butil]-5-metilfenol (CAS 85-60-9); ácido bencenopropanoico; éster de 3-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-5-metil-1,1'-(2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano-3,9-diilbis(2,2-dimetil-2,1-etanodilo)) (CAS 90498-90-1); 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno (CAS 1709-70-2); 3-[4-hidroxi-3,5-bis(2-metil-2-propanil)fenil]propanoato de 3-({3-[4-hidroxi-3,5-bis(2-metil-2-propanil)fenil]propanoil}oxi)-2,2-bis[({3-[4-hidroxi-3,5-bis(2-metil-2-propanil)fenil]propanoil}oxi)metil]propilo (CAS 6683-19-8); bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno (CAS 32509-66-3); 2,4-dimetil-6-(1-metilpentadecil)-fenol (CAS 134701-20-5); 3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo (CAS 2082-79-3); un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno como se describe anteriormente; 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)butano (CAS 1843-03-4); 2,2'-metilenbis(6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol) (CAS 119-47-1); y 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol) (CAS 96-66-2).

Los estabilizadores fenólicos A particularmente preferidos son al menos un compuesto seleccionado entre 3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno como se describió anteriormente, 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)butano, 2,2'-metilenbis(6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol), y 4,4'-tio-bis(3-metil-6-terc-butilfenol).

Los estabilizadores fenólicos preferidos descritos anteriormente se pueden utilizar individualmente o en una mezcla preparada a partir de diversos antioxidantes.

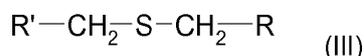
Co-estabilizador que contiene grupos tio B

En términos de la presente invención, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es un compuesto que contiene azufre orgánico (compuesto organosulfurado). En términos de la presente invención, un compuesto que contiene azufre orgánico es un compuesto orgánico que comprende al menos un grupo que contiene azufre, en donde el grupo que contiene azufre se selecciona particularmente entre sulfuros, sulfitos y sulfatos, preferiblemente el grupo que contiene azufre es al menos un grupo sulfuro, que puede ser un grupo tioéter de fórmula R-S-R o un grupo tiol de fórmula R-SH.

El al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 40% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

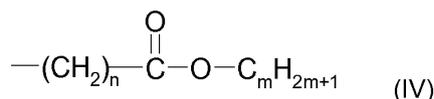
El co-estabilizador que contiene grupos tio B adecuado puede ser sólido o líquido a temperatura ambiente. Preferiblemente, el co-estabilizador que contiene grupos tio B muestra un punto de fusión por debajo de 100°C, preferiblemente por debajo de 60°C, más preferiblemente por debajo de 40°C.

Preferiblemente, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B se selecciona entre al menos un sulfuro de acuerdo con la fórmula (III)



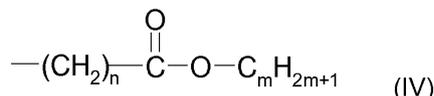
en donde

R y R', independientemente entre sí, son un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un alcanato de alquilo de fórmula (IV):



siendo n = 0, 1 o 2 y m = 1-20

En una realización preferida, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es un compuesto de fórmula (III), en donde R y R', independientemente entre sí, son un grupo alquilo que tiene de 1 a 11, preferiblemente de 7 a 11, átomos de carbono, o un grupo



en donde m es de 12 a 18 y n = 1 o 2.

En una realización preferida, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es un compuesto de fórmula (III) en donde los radicales R y R' son iguales.

En una realización preferida, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es un compuesto de sulfuro seleccionado del grupo que consiste en tiodipropionato de dilaurilo (tiodipropionato de didodecilo), tetrakis (octiltiodipropionato) de pentaeritrol, tiodipropionato de diestearilo (tiodipropionato de dioctadecilo), tiodipropionato de dimiristilo, tetrakis(β-lauriltiodipropionato) de pentaeritrol, 2,4-bis(n-octiltio)-6-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilanilino)-1,3,5-triazina, tris(octil- tiodipropionato) de trimetilolpropano, tris(octiltiodipropionato) de trimetiloletano, bis(lauril tiodipropionato) de etilenglicol, y monosulfuro de didodecilo.

Se otorga una preferencia muy particular al 3,3'-ditiopropionato de didodecilo (3,3'-tiodipropionato de dilaurilo) y al 3,3'-tiodipropionato de dioctadecilo (3,3'-tiodipropionato de diestearilo).

En particular, un co-estabilizador que contiene grupos tio B adecuado es el producto disponible en el mercado Irganox® PS 800 (de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, que es 3,3'-ditiopropionato de didodecilo, Núm. Reg. CAS 123-28-4).

En una realización preferida, el al menos estabilizador fenólico A es un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno como se describió anteriormente y el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es 3,3'-ditiopropionato de didodecilo.

Tensioactivo C

En términos de la presente invención, un tensioactivo es un compuesto que reduce la tensión superficial de la fase acuosa y/o un coloide protector que ayuda a estabilizar una dispersión, en particular una suspensión, una emulsión o una suspoemulsión frente a la sedimentación.

5 El al menos un tensioactivo C se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

10 Los tensioactivos C adecuados son agentes tensioactivos o coloides protectores comúnmente conocidos para la preparación de emulsiones y suspensiones, en particular de emulsiones y suspensiones acuosas. También se pueden utilizar mezclas de agentes tensioactivos y/o coloides protectores.

15 Los ejemplos de coloides protectores adecuados son los poli(alcoholes vinílicos), los derivados de celulosa y los copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411-420.

20 Los agentes tensioactivos utilizados como tensioactivo C son preferiblemente exclusivamente compuestos que, a diferencia de los coloides protectores, generalmente tienen pesos moleculares relativos inferiores a 2.000 g/mol. Pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Cuando se utilizan mezclas de agentes tensioactivos, los componentes individuales tienen que ser compatibles entre sí y, en caso de duda, esto se puede verificar utilizando algunos experimentos preliminares. Los ejemplos de agentes tensioactivos adecuados son

25 mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados que tienen de 4 a 9 átomos de carbono en el radical alquilo y un grado de etoxilación (índice EO) de 3 a 50, alcoholes grasos etoxilados que tienen de 8 a 36 carbonos. átomos en el radical alquilo y un índice EO de 3 a 50, sulfonatos de alcoholes grasos, sulfosuccinatos, étersulfonatos, jabones de resina y también las sales de metales alcalinos o de amonio de alquilsulfonatos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, y sales de ácidos grasos superiores que tienen de 10 a 30 átomos de carbono en el radical alquilo. Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 192-206.

30 Otros agentes tensioactivos aniónicos adecuados son los éteres bis(ácido fenilsulfónicos) y sus sales de metales alcalinos o de amonio, donde estos tienen un grupo alquilo C₄-C₂₄ en uno o ambos anillos aromáticos. Estos compuestos se describen a modo de ejemplo en el documento US 4.269.749.

35 Preferiblemente, el al menos un tensioactivo C es un compuesto seleccionado entre sales de sodio o potasio de arilalquil- o alquilsulfonatos o de ácidos grasos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono.

40 En una realización preferida, el tensioactivo C se selecciona entre alquilsulfonatos, arilalquilsulfonatos, ácidos grasos y sus sales de sodio y potasio. Más preferiblemente, el al menos un tensioactivo C se selecciona entre ácidos grasos, en particular ácidos grasos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono y sus sales de sodio y potasio. Más preferiblemente, el tensioactivo C es al menos un ácido graso seleccionado entre ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y sus sales de sodio y potasio. En una realización preferida, el tensioactivo C se selecciona entre sales de sodio y potasio de alquilsulfonatos, arilalquilsulfonatos, ácidos grasos y sales de ácidos grasos, en particular sales de sodio y potasio de ácidos grasos,

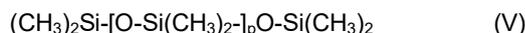
45 en particular ácidos grasos de cadena larga que tienen una cadena hidrocarbonada alifática de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono y sus sales de sodio y potasio, más preferiblemente seleccionados entre ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y sus sales de sodio y potasio.

50 En otra realización preferida, el tensioactivo C o la forma activa del tensioactivo C se preparan in situ a partir de un alquilsulfonato, arilalquilsulfonato o un ácido graso con un hidróxido de metal alcalino por conversión en la sal correspondiente, que es activa como tensioactivo en la dispersión. En lugar de hidróxidos de metales alcalinos, también es posible utilizar carbonatos de metales alcalinos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo C es al menos un ácido graso, preferiblemente seleccionado entre ácido oleico, ácido esteárico y ácido palmítico, que se convierte en la sal de sodio o potasio correspondiente.

55 Componente de aceite de silicona D

60 En términos de la presente invención, un aceite de silicona se refiere a un siloxano polimerizado que tiene cadenas laterales orgánicas que se pueden describir en particular por la fórmula [R^aR^bSiO]_n siendo R^a y R^b radicales orgánicos, tales como los radicales alquilo. Preferiblemente, el componente de aceite de silicona se selecciona entre polidimetilsiloxanos que pueden ser lineales o ramificados. El al menos un componente de aceite de silicona D se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 40% en peso, preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 2 a 8% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

En una realización preferida, el componente de aceite de silicona D es polidimetilsiloxano de la siguiente fórmula general (V):



5 siendo p = número entero > 1, preferiblemente p = 1 a 5.000.

Preferiblemente, la viscosidad cinemática del componente de aceite de silicona D está en el intervalo de 100 mm²/s a 1.000.000 mm²/s, preferiblemente en el intervalo de 500 a 100.000 mm²/s.

10 Preferiblemente, el componente de aceite de silicona utilizado en el procedimiento de la invención es un polidimetilsiloxano, Num. Reg. CAS 63148-62-9, caracterizado por una viscosidad cinemática de 1.000 a 60.000 mm²/s.

15 Por ejemplo, un componente de aceite de silicona C adecuado utilizado en el procedimiento de la invención es uno o más de los productos disponibles comercialmente Wacker Silicone Fluids AK 1000 (que tiene una viscosidad cinemática de 1.000 mm²/s), Wacker Silicone Fluids AK 30.000 (que tiene una viscosidad cinemática de 30.000 mm²/s) y Wacker Silicone Fluids AK 60.000 (que tiene una viscosidad cinemática de 60.000 mm²/s).

20 Otros componentes E

Además de los componentes A a D, las dispersiones estabilizadoras S pueden comprender otros auxiliares y aditivos como otro componente opcional E.

25 El al menos otro componente adicional opcional E se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

30 Los auxiliares y aditivos pueden ser adecuados para facilitar la preparación de la dispersión y mejorar su estabilidad (jabones, coloides protectores, emulsionantes de Pickering, bactericidas, fungicidas, etc.) o para mejorar las propiedades de los productos a estabilizar, por ejemplo estabilizadores de luz, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en aminas con impedimento estérico (estabilizadores HALS), o componentes antiestáticos, por ejemplo copolímeros de bloques elaborados a partir de óxido de etileno-óxido de propileno (p. ej., productos Pluronic® de BASF SE).

35 Es posible añadir uno o más auxiliares y aditivos seleccionados entre absorbentes de UV, estabilizadores de luz, colorantes, bactericidas, fungicidas, lubricantes, plastificantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, agentes retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes de soplado y rellenos como componentes adicionales E. Los componentes adicionales preferidos E son compuestos alcalinos en particular seleccionados entre hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos para neutralizar los ácidos grasos utilizados como tensioactivo C. En particular, se añade sosa cáustica (hidróxido de sodio) como componente adicional E. En particular, el compuesto alcalino se añade en una cantidad suficiente para neutralizar uno o más de los ácidos grasos utilizados como tensioactivo C.

45 En una realización preferida, la dispersión estabilizadora S comprende de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 2% en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, al menos un compuesto alcalino, seleccionado entre hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, como componente adicional E.

50 Fase acuosa P

La dispersión estabilizadora S, que se produce mediante el procedimiento de la invención, comprende una fase acuosa P que comprende al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, basado en la fase acuosa total P, de agua, preferiblemente agua desionizada.

55 Preferiblemente, la dispersión estabilizadora S comprende de 80 a 99,99% en peso, preferiblemente de 90 a 98% en peso de agua. En una realización preferida, la fase acuosa P comprende de 80 a 100% en peso, preferiblemente aproximadamente 100% en peso, de agua.

60 La fase acuosa P puede comprender uno o más disolventes polares orgánicos miscibles con agua tales como alcoholes, éteres, ésteres y cetonas miscibles con agua.

En particular, algunos componentes de la dispersión estabilizadora, en particular el al menos un tensioactivo C, los compuestos alcalinos u otros componentes adicionales E, p. ej. sales, pueden estar presentes en forma disuelta en

la fase acuosa.

En particular, la cantidad de la fase acuosa P en la dispersión estabilizadora S se selecciona para hacer que el peso total de la dispersión estabilizadora sea 100% en peso. Típicamente, la fase acuosa P está presente en una cantidad de al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 99,6% en peso, preferiblemente de 20 a 90% en peso, particularmente preferiblemente de 30 hasta 80% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S.

En una realización preferida, la invención se dirige al procedimiento de la invención descrito anteriormente, en donde la dispersión acuosa estabilizadora S comprende:

de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 30% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, de al menos uno estabilizador fenólico A;

de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 40% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, de al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, de al menos un tensioactivo C,

de 0,1 a 40% en peso, preferiblemente de 0,1 a 30% en peso, preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 2 a 8 % en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, del aceite de silicona D;

de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 1.5% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, de al menos uno componente adicional E; y

una cantidad de la fase acuosa P para hacer que el peso total de la dispersión estabilizadora sea de 100% en peso.

Etapas del procedimiento para la producción de una dispersión estabilizadora S

De acuerdo con la invención, se prefiere añadir al menos un estabilizador fenólico A a una dispersión acuosa que comprende el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio en estado líquido (en estado fundido) (etapas i) a iii)). Por lo tanto, la temperatura de la composición acuosa es típicamente mayor o igual que el punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B. Preferiblemente, el estabilizador fenólico A, que en la mayoría de los casos muestra un punto de fusión que es mayor que la fusión punto del co-estabilizador que contiene grupos tio B, crea un sistema eutéctico de dos componentes junto con el co-estabilizador que contiene grupos tio fundido B.

Preferiblemente, la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) (pre-dispersión), que comprende la fase acuosa P, el estabilizador o los estabilizadores fenólicos A, el co-estabilizador que contiene grupos tio o los co-estabilizador que contiene grupos tio es B, el tensioactivo o los tensioactivos C y el aceite o los aceites de silicio D, se prepara como se describe a continuación y la homogeneización de dicha composición acuosa (predispersión) se lleva a cabo una o varias veces utilizando uno o más de los dispositivos de homogeneización descritos.

La predispersión que comprende los componentes A, B, C, D, P y E opcional se puede preparar en un dispositivo de mezcla separado adecuado, preferiblemente dispuesto en serie con el dispositivo de homogeneización. Sin embargo, también es posible que la mezcla se lleve a cabo en una unidad ubicada en el dispositivo de homogeneización. En particular, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en un tanque agitado, en particular al menos la pre-dispersión se prepara en un tanque agitado (etapas i a v).

La predispersión que comprende los componentes A, B, C, D, P y E opcional pasa después a la etapa de homogeneización. La homogeneización de la pre-dispersión en la etapa vi) se puede llevar a cabo mediante dispositivos de homogeneización comúnmente conocidos, por ejemplo, dispositivos de homogeneización en donde la pre-dispersión se hace pasar por un tubo a través de una o más boquillas de homogeneización o dispositivos de dispersión basados en un principio de rotor/estator (por ejemplo, descrito en el documento WO 01/23498 o en el documento DE-A 196 54 169). Aquí puede ser suficiente que la pre-dispersión pase a través de un solo dispositivo de homogeneización o una serie de dispositivos de homogeneización que pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

Típicamente, la pre-dispersión se prepara con un aporte de energía bajo o moderado (p. ej., utilizando un agitador) y las partículas de la fase dispersa de la pre-dispersión tienen típicamente un tamaño de partícula medio ponderal de más de 10 µm, por ejemplo, en el intervalo de 20 a 1.000 µm.

5 Preparación de la pre-dispersión en las etapas i) a v)

La preparación de la predispersión abarca

10 i) proporcionar una composición acuosa que comprende la fase acuosa P y opcionalmente el al menos un tensioactivo C;

15 ii) añadir el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B a la composición acuosa obtenida en la etapa i), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

15 iii) añadir el al menos un estabilizador fenólico A a la composición acuosa obtenida en la etapa ii), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

20 iv) añadir al menos un tensioactivo C;

v) añadir al menos un componente de aceite de silicona D y opcionalmente al menos un componente adicional E;

25 La temperatura de la composición acuosa en al menos las etapas ii) y iii), preferiblemente en las etapas ii) a v), es mayor o igual que el punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B.

30 Preferiblemente, la composición acuosa proporcionada en la etapa i) se ajusta a una temperatura superior o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B y dicha temperatura se mantiene durante las etapas ii) a v), preferiblemente durante las etapas ii) a vi).

30 Preferiblemente, las etapas i) a v), más preferiblemente i) a vi), se llevan a cabo en un tanque agitado, en particular en un tanque agitado equipado con una derivación que incluye una o más boquillas de homogeneización como se describe a continuación. Los componentes A, B, C, D y E opcional se pueden añadir como se describe a través de unidades de dosificación adecuadas.

35 Preferiblemente, el al menos un tensioactivo C se añade durante la etapa i). En esta realización, las etapas i) y iv) se llevan a cabo juntas, lo que significa que la primera etapa del procedimiento de la invención consiste en las etapas i) y iv) proporcionando una composición acuosa que comprende la fase acuosa P y el al menos un tensioactivo C.

40 Sin embargo, es posible añadir el tensioactivo C antes o durante cualquier otra etapa i) a v) antes de la etapa de homogeneización vi). En una realización preferida adicional, el procedimiento de la invención abarca las siguientes etapas:

45 etapas i) y iv) proporcionar una composición acuosa que comprende la fase acuosa P y el al menos un tensioactivo C seleccionado entre ácidos grasos, en particular ácidos grasos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono,

50 y etapa v) añadir al menos un componente de aceite de silicona D y como componente E al menos un compuesto alcalino, en particular seleccionado entre hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos.

55 Preferiblemente, el componente de aceite de silicona D se añade a la composición acuosa obtenida en la etapa iii). Sin embargo, es posible añadir el componente de aceite de silicona D antes de o durante cualquiera otra etapa i) a v) antes de la etapa de homogeneización vi).

60 Típicamente, el al menos otro componente E se puede añadir a la composición acuosa obtenida en la etapa iii). Sin embargo, también es posible añadir al menos otro componente E antes de o durante cualquier otra etapa i) a v), preferiblemente antes de la etapa de homogeneización vi). Más preferiblemente, el al menos otro componente E se añade a la composición acuosa obtenida en las etapas i) a iii), más preferiblemente obtenida en las etapas i) a iv), o también preferiblemente directamente antes de la etapa de homogeneización vi).

Típicamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 1 bar a 1000 bares, preferiblemente de 5 a 100 bares, más preferiblemente de 10 bares a 50 bares. Típicamente, la preparación de la

pre-dispersión se lleva a cabo a presión atmosférica, en particular de aproximadamente 1013 hPa.

5 En una realización preferida, la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo C se añade a la fase acuosa P con agitación, en particular en un tanque agitado, en la etapa i).

10 En una realización preferida, la temperatura de la composición acuosa en al menos las etapas ii) y iii) es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B. Más preferiblemente la temperatura de la composición acuosa en las etapas ii), y iii), preferiblemente en las etapas ii), iii) y v), más preferiblemente en las etapas ii), iii), iv) y v), está en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 85°C. En una realización preferida adicional, el co-estabilizador que contiene grupos tio B se selecciona entre 3,3'-ditiopropionato de didodecilo y/o 3,3'-diodipropionato de dioctadecilo, lo más preferiblemente el co-estabilizador que contiene grupos tio B es 3,3'-ditiopropionato de didodecilo (p. ej., Irganox® PS 800, BASF SE), y la temperatura en al menos las etapas ii) y iii) está en el intervalo de 50 a 95°C, preferiblemente de 60 a 90°C, lo más preferiblemente de 75 a 85°C.

15 El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde.

20 Más particularmente, el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B se añade en la etapa ii) en forma sólida a la composición acuosa con agitación, en particular en un tanque agitado. Preferiblemente en la etapa ii) la composición acuosa que comprende la fase acuosa P, el tensioactivo C y el co-estabilizador que contiene grupos tio B se mantiene a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C, durante al menos 1 minuto, preferiblemente al menos 10 minutos para asegurar que el co-estabilizador que contiene grupos tio B esté en forma fundida.

25 Preferiblemente en la etapa ii) la composición acuosa se mantiene a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C, durante 1 a 240 minutos, preferiblemente durante 10 a 90 minutos.

30 Más particularmente, el al menos un estabilizador fenólico A se añade en la etapa iii) en forma sólida a la composición acuosa obtenida en la etapa ii) con agitación, en particular en un tanque agitado. En una realización preferida en la etapa iii), la composición acuosa que comprende la fase acuosa P, opcionalmente el tensioactivo C, el co-estabilizador que contiene grupos tio B y el estabilizador fenólico A se mantiene a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C, durante al menos 1 minuto, preferiblemente al menos 10 min, para asegurar que el co-estabilizador que contiene grupos tio B y el estabilizador fenólico A crean un sistema eutéctico de dos componentes disperso en la fase acuosa. Más preferiblemente en la etapa iii) la composición acuosa se mantiene a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C, durante 1 a 240 minutos, preferiblemente durante 10 a 90 minutos.

35 En una realización preferida, la etapa v) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 90°C. Preferiblemente, el al menos el aceite de silicona D se añade a la composición acuosa con agitación, en particular en un tanque agitado.

40 Las una o más fases dispersas en la dispersión estabilizadora S pueden estar en estado líquido y/o sólido, en particular dependiendo de la temperatura. En una realización preferida, a temperatura ambiente, la dispersión estabilizadora S se puede considerar una dispersión de partículas sólidas y/o líquidas finamente divididas que comprenden los componentes A y B. El componente de aceite de silicona D se puede incorporar al menos parcialmente sobre o dentro de las partículas de la fase de dispersión y/o estar presentes en forma líquida como gotitas finamente divididas.

45 En una realización preferida, el contenido de sólidos de la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) (pre-dispersión utilizada en la etapa de homogeneización vi) está en el intervalo de 65 a 90% en peso, preferiblemente en el intervalo de 70 a 85% en peso, preferiblemente en el intervalo de 75 a 80% en peso, basado en la composición acuosa total. Se prefiere utilizar una composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) que tenga dicho contenido de sólidos en la etapa de homogeneización vi) para minimizar el tamaño de partícula de la fase dispersa en la etapa de homogeneización vi) tanto como sea posible.

50 En términos de la presente invención, el contenido de sólidos se refiere y es igual al contenido en peso de los compuestos no volátiles en la composición acuosa o la dispersión estabilizadora S. El contenido de sólidos es en particular igual al contenido de sólidos determinado gravimétricamente al eliminar los compuestos volátiles, que son en particular los compuestos de la fase acuosa P, por ejemplo, por evaporación a una temperatura de 150 a 180°C durante aproximadamente 10 a 120 min en una cabina de secado.

60 Típicamente, el contenido de sólidos también es una medida del contenido en peso de la fase dispersa en la composición acuosa o la dispersión estabilizadora S.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención para la producción de una dispersión estabilizadora S comprende en la etapa v), la adición de al menos un componente adicional E, preferiblemente al menos un compuesto alcalino, más preferiblemente sosa cáustica o solución de sosa cáustica, a la composición acuosa obtenida en la etapa iii) o las etapas i) a iv). Preferiblemente, el compuesto alcalino se añade en casos en los que se utiliza un ácido graso como tensioactivo C para neutralizar el ácido graso y producir in situ la forma tensioactiva del ácido graso. Preferiblemente, la adición del al menos un compuesto alcalino es la última etapa en la preparación de la pre-dispersión antes de la etapa de homogeneización vi).

Preferiblemente, el procedimiento de la invención abarca la etapa v) de adición de al menos un componente de aceite de silicona D, que es un polidimetilsiloxano, y al menos un compuesto alcalino, como componente adicional E, a la composición acuosa obtenida en la etapa iii) o en las etapas i) a iv), en donde al menos un compuesto alcalino se selecciona entre hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, hidrogenocarbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, carbonato de metal alcalinotérreo e hidrogenocarbonato de metal alcalinotérreo.

Etapa de homogeneización vi)

El procedimiento de la invención para la producción de una dispersión estabilizadora S comprende la homogeneización de la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) (es decir, la pre-dispersión preparada como se describe anteriormente) en donde la composición acuosa se hace pasar al menos una vez a través de al menos uno dispositivo de homogeneización, en particular a través de al menos una boquilla de homogeneización, en donde se obtiene la dispersión estabilizadora S, que consiste en una fase continua y al menos una fase dispersa.

En general, el dispositivo de homogeneización utilizado en la etapa vi) efectúa la homogeneización mediante un cizallamiento potente de la dispersión, en donde los flujos turbulentos bajo el cizallamiento producen gradientes de cizalla muy potentes y, por lo tanto, las partículas de la dispersión impactan entre sí a alta velocidad y se dispersan aún más. El dispositivo de homogeneización se puede seleccionar entre cualquier unidad de dispersión adecuada. Hay varias realizaciones diferentes de homogeneizadores y boquillas de homogeneización descritas en el estado de la técnica. Por ejemplo, la homogeneización se puede llevar a cabo utilizando un dispositivo de homogeneización basado en un principio de rotor/estator, p. ej. un dispositivo de homogeneización de rotor/estator continuo como se describe en el documento WO 01/23489.

Preferiblemente, la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo utilizando al menos un dispositivo de homogeneización seleccionado entre boquillas de tipo orificio, boquillas de tipo hendidura, placas perforadas, diafragmas de separación, boquillas de desviación, boquilla de dos corrientes y dispersores de contracorriente.

También es posible trabajar con combinaciones de dos o más dispositivos de homogeneización idénticos o diferentes. Preferiblemente se pueden utilizar de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 dispositivos de homogeneización en la etapa de homogeneización vi).

Preferiblemente, la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo utilizando un dispositivo de homogeneización que comprende una o más boquillas de homogeneización, seleccionadas entre boquillas de tipo orificio y boquillas de tipo ranura, más preferiblemente una o más boquillas de tipo ranura. Preferiblemente, las boquillas se forman como una placa perforada que abarca uno o más orificios y/o hendiduras. Preferiblemente, la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo utilizando una o más boquillas seleccionadas entre boquillas de tipo orificio y boquillas de tipo hendidura, en donde las boquillas se pueden formar como una placa perforada que abarca cada una de 1 a 1000, preferiblemente 1 a 50, más preferiblemente 5 a 50, agujeros o hendiduras.

Otras realizaciones preferidas del dispositivo de homogeneización incluyen una boquilla de dos corrientes o la combinación de dos placas perforadas y también la combinación de placa perforada con boquillas de desviación. Como resultado de una placa perforada aguas abajo o una boquilla de desviación, generalmente surge una contrapresión, con la ayuda de la cual es posible influir en los resultados de cavitación detrás de la primera placa.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en donde la etapa de homogeneización vi), preferiblemente todas las etapas i) a vi) del procedimiento de la invención, se llevan a cabo en un tanque agitado equipado con al menos un tubo de derivación, preferiblemente equipado con al menos un tubo de derivación y al menos una bomba, en donde el al menos un tubo de derivación incluye una o más boquillas de homogeneización, preferiblemente seleccionadas entre boquillas de homogeneización de tipo de orificio, boquillas de homogeneización de tipo de hendidura y placas perforadas, y en donde la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo canalizando la composición acuosa a través de al menos una derivación. Siguiendo en esta realización preferida, la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo canalizando la composición acuosa a través de las derivaciones y a través de las una o más boquillas de homogeneización. Más preferiblemente, el tanque agitado utilizado para el procedimiento de la invención está equipado con al menos un tubo de derivación, en donde el tubo de derivación comprende de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 boquillas de homogeneización.

Preferiblemente, las boquillas se forman como una placa perforada que abarca uno o más orificios y/o ranuras, en

donde la placa se coloca en la sección transversal del tubo de derivación. Preferiblemente, las placas perforadas abarcan de 2 a 10, más preferiblemente de 3 a 15, lo más preferiblemente de 5 a 10 orificios y/o hendiduras.

5 Preferiblemente, la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo canalizando la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) (pre-dispersión) a través del tubo de derivación y a través de una o más boquillas de homogeneización, hasta que pasa al menos 10 veces, preferiblemente al menos 15 veces, más preferiblemente al menos 20 veces el volumen de la composición acuosa obtenida en la etapa iv).

10 La presión de emulsión en la boquilla de homogeneización está típicamente en el intervalo de 1 bar a 1000 bares, preferiblemente de 5 a 100 bares, más preferiblemente de 10 bares a 50 bares. El término presión de emulsión se utiliza para hacer referencia a la caída de presión sobre la boquilla de homogeneización.

15 El procedimiento de la invención para la producción de una dispersión estabilizadora S puede comprender etapas adicionales. Por ejemplo, el procedimiento de la invención como se describe preferiblemente abarca la etapa adicional de
vii) adición de agua, en particular agua desmineralizada, a la dispersión estabilizadora S obtenida en la etapa vi), de modo que el contenido de sólidos de la dispersión estabilizadora S esté en el intervalo de 45 a 65% en peso, preferiblemente en el intervalo de 50 a 60% en peso, basado en la dispersión total.

20 Adicionalmente, el procedimiento de la invención descrito puede abarcar la adición de uno o más componentes adicionales, en particular la adición de uno o más componentes adicionales E como se describió anteriormente. Uno o más de los componentes adicionales E se pueden añadir antes, durante o después de cualquiera de las etapas i) a vi).

25 En una realización preferida, la invención se refiere al procedimiento de la invención para la producción de una dispersión estabilizadora S en donde el tamaño de partícula medio ponderal D_{50} de las partículas de la fase dispersa de la dispersión estabilizadora S obtenida en la etapa vi) es menor o igual a 3 μm , preferiblemente menor o igual a 2 μm y lo más preferiblemente menor o igual a 1,5 μm . En particular, el tamaño de partícula medio ponderal D_{50} de las partículas de la fase dispersa de la dispersión estabilizadora S está en el intervalo de 0,1 a 3 μm , preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2 μm , más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 μm .

35 La distribución del tamaño de partícula, el diámetro medio de partícula promedio en peso D_w y la mediana del diámetro de partícula promedio en peso D_{50} se pueden determinar utilizando una ultracentrífuga (por ejemplo, como describen W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796, 1972) o una centrífuga de disco (por ejemplo, DC 24000 de CPS Instruments Inc.). El diámetro medio de partícula promedio en peso D_w (o el diámetro de partícula medio de Broucker) es un tamaño promedio basado en el peso unitario de la partícula. La definición del diámetro medio de tamaño de partícula promedio en peso D_w se puede proporcionar como:

$$D_w = \text{suma} (n_i * D_i^4) / \text{suma} (n_i * D_i^3)$$

40 n_i : número de partículas con el diámetro D_i
(véase G. Lagaly, O. Schulz, R. Ziemehl: Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985-1087-3, páginas 279 a 283, fórmula 8.3b). La mediana del diámetro de partícula promedio en peso D_{50} representa el diámetro en el que 50% en peso de las partículas son de menor tamaño.

50 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción una composición de moldeo termoplástica utilizando la dispersión estabilizadora S de la invención, en donde la composición de moldeo termoplástica comprende un copolímero de injerto de tipo látex. En particular, la composición de moldeo termoplástica se basa en al menos un copolímero vinilaromático modificado frente al impacto, en particular seleccionado entre copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), copolímeros de acrilonitrilo y acrilato de estireno (ASA) y copolímeros de metacrilato, acrilonitrilo, butadieno y estireno (MABS). Además, la composición de moldeo termoplástica se puede basar en mezclas comúnmente conocidas de tal copolímero vinilaromático modificado frente al impacto con policarbonatos PC o poliamidas PA, tales como ABS/PC o ABS/PA.
55 Preferiblemente, la dispersión estabilizadora S se utiliza en la producción de copolímeros ABS en donde los ejemplos de productos de polímeros ABS adecuados comercialmente disponibles son Novodur® y Terluran® que se pueden obtener de la compañía Ineos Styrolution (Frankfurt, Alemania). La invención también se relaciona con las composiciones de moldeo preparadas por los procedimientos descritos.

60 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica que comprende

de 0 a 94,996% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero termoplástico CA que comprende al menos un monómero

vinilaromático;

de 5 a 99,996% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero de injerto CB que comprende una base de injerto CB1 y una coraza de injerto CB2, en donde el copolímero de injerto CB se obtiene por polimerización en emulsión en particular por polimerización en emulsión de la base de injerto CB1 y polimerización en emulsión de la coraza de injerto CB2 en presencia de la base de injerto CB1, y en donde la base de injerto CB1 tiene una temperatura de transición vítrea T_g de menos de 0°C; en donde la temperatura de transición vítrea T_g se mide por análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando una frecuencia de 1 Hz;

de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un estabilizador fenólico A;

de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

de 0,0001 a 2% en peso, preferiblemente de 0,001 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente de aceite de silicona D;

de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente adicional K,

que abarca las siguientes etapas:

x) adición de una dispersión estabilizadora S, obtenida por el procedimiento de la invención para producir una dispersión estabilizadora S como se describió anteriormente, al copolímero de injerto CB después de su polimerización en emulsión;

xi) precipitación del copolímero de injerto CB, obtenido en la etapa x) (que incluye la dispersión estabilizadora S), mediante la adición de una solución de precipitación que comprende al menos una sal;

xii) deshidratación mecánica, lavado opcional y/o secado opcional del copolímero de injerto precipitado CB obtenido en la etapa xi);

xiii) mezclado opcional del copolímero de injerto CB obtenido en la etapa xii) con un copolímero CA, y opcional con otros componentes K.

En una realización preferida, las cantidades de los componentes CA, CB, A, B, D y K opcional se suman hasta el 100% en peso. En particular, la cantidad del copolímero de injerto CB se puede adaptar de modo que la suma de los compuestos dé como resultado un 100% en peso.

El al menos un estabilizador fenólico A; el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B; el al menos un componente de aceite de silicona D; y la dispersión estabilizadora S se describen en detalle anteriormente en relación con el procedimiento de la invención para la producción de la dispersión estabilizadora.

Copolímero termoplástico CA

Preferiblemente, el copolímero termoplástico CA está libre de cualquier tipo de polímero de látex (sin caucho) y comprende al menos 50% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo CA1, preferiblemente seleccionados entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno con otros co-monómeros. En particular, el al menos un copolímero termoplástico CA, se puede seleccionar entre poliestireno, copolímeros de estireno, p. ej. copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno, p. ej. copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo, policarbonatos, poliamidas y poliésteres.

Preferiblemente, el copolímero termoplástico CA contiene al menos un monómero vinilaromático, preferiblemente seleccionado entre estireno, alfa-metilestireno y para-metilestireno, en una cantidad de 69-81% en peso, preferiblemente de 70 a 76% en peso, más preferiblemente de 72 a 76 % en peso, y al menos un monómero de cianuro de vinilo, preferiblemente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, en una cantidad de 19 al 31% en peso, preferiblemente de 24 al 30% en peso, más preferiblemente de 24 al 28% en peso.

Típicamente, la masa molar promedio en número (M_n) del copolímero termoplástico CA asciende de 15.000 a

100,000 g/mol (determinado por medio de GPC con detección UV). La viscosidad (Vz) del copolímero termoplástico CA puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 120 ml/g (medido según la norma DIN 53726 a 25°C en una solución al 0,5% en peso en DMF).

5 El copolímero CA se puede preparar mediante todos los métodos conocidos, por ejemplo, polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión o procedimiento mixto, p. ej. polimerizaciones en masa/suspensión, con o sin componentes adicionales. Más preferiblemente, el copolímero CA se prepara a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o α -metilestireno mediante polimerización en masa o en presencia de uno o más disolventes, por ejemplo, tolueno o etilbenceno. Un procedimiento de polimerización es descrito, por ejemplo, por Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol) [Polystyrene], Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, páginas 122 y siguientes.

15 En una realización preferida, el copolímero termoplástico CA es un copolímero SAN compuesto por los monómeros CA1 y CA2, en donde el al menos un monómero vinilaromático CA1 se selecciona entre estireno, α -metilestireno y mezclas de los mismos; el al menos un monómero de cianuro de vinilo CA2 es acrilonitrilo.

Copolímero de injerto CB

20 El copolímero de injerto CB a menudo tiene una estructura compleja y está compuesto esencialmente de una base de injerto CB1 y una coraza de injerto CB2. El caucho de injerto CB se polimeriza mediante polimerización en emulsión, en donde, en primer lugar, la base de injerto CB1 se obtiene mediante la polimerización en emulsión de los monómeros CB11 y CB12 como se describe a continuación y después de eso se obtiene la coraza de injerto CB2 mediante la polimerización en emulsión de los monómeros CB21 y CB22 como se describe a continuación en presencia de la base del injerto CB1. Preferiblemente, el caucho de injerto CB se polimeriza por polimerización en emulsión acuosa de radicales libres. La reacción se inicia típicamente a través de iniciadores de polimerización por radicales libres solubles en agua o solubles en aceite, p. ej. peróxidos inorgánicos u orgánicos, tales como peroxodisulfato o peróxido de benzoilo, o con la ayuda de sistemas iniciadores rédox. Los documentos WO 2002/10222, DE-A 28 26 925, y también EP-A 022 200 describen procedimientos de polimerización adecuados.

30 El al menos un copolímero de injerto CB está presente en la composición de moldeo termoplástica en una cantidad de al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso, más preferiblemente al menos 25% en peso, basada en la composición de moldeo termoplástica total.

35 El diámetro medio de partícula del copolímero de injerto CB puede variar de 50 nm a 10,000 nm, preferido de 80 nm a 3.000 nm, más preferido de 100 nm a 2.000 nm.

Típicamente, la base de injerto CB1 consiste en un polímero, preferiblemente un polímero al menos parcialmente entrecruzado, con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C, preferiblemente por debajo de -20°C, más preferiblemente por debajo de -40°C.

40 La base de injerto CB1 en sí misma podría ser un polímero de núcleo/coraza con una base de polímero y al menos una coraza de injerto que muestra una composición de monómero diferente. La coraza de injerto CB2 del caucho de injerto CB consiste típicamente en monómeros que se copolimerizan produciendo un polímero con una temperatura de transición vítrea o más de +20°C, preferiblemente más de +60°C. Los monómeros preferidos de la coraza de injerto CB2 (los monómeros CB21 y CB22 mencionados a continuación) se seleccionan entre estireno, alfa-metilestireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, imida N-fenilmaleica y anhídrido maleico. La coraza del injerto se puede obtener, por ejemplo, mediante reacción de estireno y acrilonitrilo, y también de 0,01 al 5% en peso de componentes auxiliares (% en peso, basado en la coraza del injerto), en presencia de la base de injerto.

50 Los copolímeros de injerto CB que se pueden utilizar preferiblemente en el procedimiento de la invención son, por ejemplo, los látex de injerto descritos en los documentos EP-B 0 845 496, WO 2009/071537 y WO 2014/170407.

55 En una realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de moldeo termoplástica que comprende:

de 0 a 94,96% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero termoplástico CA que consiste en:

60 CA1 de 50 a 95% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de vinilo aromáticos CA1, preferiblemente seleccionados entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metilestireno, p-metilestireno y alquilésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico;

- 5 CA2 de 5 a 50% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de cianuro de vinilo CA2, preferiblemente seleccionado entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados (p. ej. anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carbonados insaturados (maleimida N-sustituída, tal como N-ciclohexil maleimida y N-fenil maleimida);
- 10 CA3 de 0 a 12% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros copolimerizables insaturados CA3 diferentes de CA1 y CA2;
- de 5 a 99,96% en peso, preferiblemente de 15 al 60% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un copolímero de injerto termoplástico CB, que comprende
- 15 de 5 a 95% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una base de injerto CB1, que se obtiene por polimerización en emulsión de
- 20 CB11: de 50 a 100% en peso, basado en la base de injerto CB1, de al menos un monómero B11 seleccionado entre butadieno o acrilatos de alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente seleccionados entre acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo y acrilato de ciclohexilo, más preferiblemente acrilato de n-butilo,
- 25 CB12: de 0 a 50% en peso, basado en la base de injerto CB1, de al menos otro monómero CB12 seleccionado entre estireno, α-metilestireno, acrilonitrilo; metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil(C₁-C₄)estireno, (met)acrilatos de alquilo C₁-C₈ y monómeros de entrecruzamiento, tales como di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;
- 30 y
- de 5 a 95% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una coraza de injerto CB2, que se obtiene por polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto CB1 de:
- 35 CB21 de 50 a 95% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero CB21, seleccionado entre estireno, α-metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α-metilestireno, p-metilestireno y alquilésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico,
- 40 CB22 de 5 a 50% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B22, seleccionado entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados (p. ej., anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carbonados insaturados (p. ej., maleimida N-sustituída, tal como N-ciclohexil maleimida y N-fenil maleimida)
- 45 en donde la suma de la base de injerto CB1 y la coraza de injerto CB2 es 100% en peso;
- de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un estabilizador fenólico A;
- 45 de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- 50 de 0,0001 a 2% en peso, preferiblemente de 0,001 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente de aceite de silicona D;
- de 0 a 30% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente adicional K.
- 55 En una realización preferida, el monómero CB11 es butadieno, más preferiblemente la base de injerto CB1 consiste en un polímero de butadieno. El monómero de butadieno CB11 se puede copolimerizar opcionalmente con otros monómeros, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos o monómeros multifuncionales (monómeros CB12).
- 60 La base de injerto CB1 se puede obtener a modo de ejemplo a través de reacción de 0 a 10% en peso de estireno y de 90 a 100% en peso de butadieno.
- En otra realización preferida, el al menos un monómero CB11 de la base de injerto CB1 se selecciona entre acrilatos de alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo y acrilato de ciclohexilo, más preferiblemente acrilato de n-butilo. Preferiblemente, dicho monómero CB11 se utiliza junto con al menos un

monómero de entrecruzamiento CB12, que es un monómero doblemente insaturado, por ejemplo seleccionado entre di(met)acrilato de alquilenglicol, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y acrilato de dicitlopentadienilo, en particular de divinilbenceno o (met)acrilato de alilo.

5 En una realización preferida, la composición de moldeo termoplástica se basa en un copolímero ABS. La composición de moldeo termoplástica comprende preferiblemente:

de 5 a 94,96% en peso, preferiblemente de 5 al 80% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero CA que consiste en:

10 CA1 de 50 a 95% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de vinilo aromáticos CA1, seleccionados entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metil estireno, p-metilestireno y alquilésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico;

15 CA2 de 5 a 50% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de cianuro de vinilo CA2, seleccionados entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados e imidas de ácidos carbonados insaturados;

20 CA3 de 0 a 12% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros copolimerizables insaturados CA3 diferentes de CA1 y CA2;

25 de 5 hasta 94,99% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero de injerto CB que comprende

CB1: de 40 a 85% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una base de injerto CB1, que se obtiene por polimerización en emulsión de:

30 CB11: de 50 a 100% en peso, basado en la base de injerto CB1, butadieno,

35 CB12: de 0 a 50% en peso, basado en la base de injerto CB1, al menos un monómero adicional seleccionado entre estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo; metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil(C₁-C₄)estireno, alquilésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;

en donde la suma de CB11 + CB12 es 100% en peso; y

40 CB2: de 15 a 60% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una coraza de injerto CB2, que se obtiene por polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto CB1 de:

45 CB21 de 50 a 95% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B21, seleccionado entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metilestireno, p-metilestireno y alquilésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico,

50 CB22 de 5 a 50% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B22, seleccionado entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados (p. ej., anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carbonados insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, tal como N-ciclohexil maleimida y N-fenil maleimida)

en donde la suma de la base de injerto CB1 y la coraza de injerto CB2 es 100% en peso;

55 0,002 a 5% en peso, preferiblemente 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un estabilizador fenólico A;

60 0,002 a 5% en peso, preferiblemente 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

0,0001 a 2% en peso, preferiblemente de 0,001 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente de aceite de silicona D;

0 al 30% en peso, preferiblemente de 0 al 10% en peso, más preferiblemente de 0,01 al 1% en peso, basado

en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente adicional K,

en donde la etapa xiii) es:

xiii) mezcla del copolímero CA, obtenido por polimerización de los monómeros CA1, CA2 y otros monómeros opcionales CA3, y el copolímero de injerto CB obtenido en la etapa xii) y componentes adicionales opcionales K.

Preferiblemente, la base de injerto CB1, que tiene una distribución de tamaño de partícula multi- o bimodal, más preferiblemente bimodal, se obtiene aglomerando la base del injerto después de su polimerización en emulsión, utilizando un copolímero aglomerante, en particular un látex aglomerante, como se describe en el documento WO 2008/020012, en donde la coraza de injerto CB2 se obtiene por polimerización en emulsión de los monómeros CB21 y CB22 en presencia de la base de injerto aglomerada.

En una realización preferida, el copolímero de injerto CB comprende

CB1: de 40 a 85% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una base de injerto CB1, que se obtiene por polimerización en emulsión de:

CB11: de 79 a 100% en peso, basado en la base de injerto CB1, butadieno,

CB12: de 0 a 21% en peso, basado en la base de injerto CB1, al menos un monómero adicional seleccionado entre estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo; metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil(C₁-C₄)estireno, ácido (met)acrílico alquilésteres C₁-C₈, di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;

en donde la suma de CB11 + CB12 es 100% en peso; y aglomerando la base de injerto obtenida CB1 añadiendo

de 0,01 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la base de injerto CB1, en cada caso basado en el contenido de sólidos, de un copolímero aglomerante CP compuesto de

CP1: de 80 a 99,9% en peso de uno o más acrilatos de alquilo C₁ a C₁₂ o metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₂ hidrófobos y

CP2: de 0,1 a 20% en peso de uno o más co-monómeros hidrófilos seleccionados del grupo que consiste en metacrilamida, acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamida y n-butilacrilamida,

donde CP1 y CP2 suman 100% en peso; y

CB2: de 15 a 60% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una coraza de injerto CB2, que se obtiene por polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto CB1 de:

CB21 de 70 a 90% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B21, seleccionado entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metilestireno, p-metilestireno y alquil ésteres C₁-C₈ de ácido (met)acrílico,

CB22 de 10 a 30% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B22, seleccionado entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados (p. ej., anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carbonados insaturados (p. ej., maleimida N-sustituída, tal como N-ciclohexil maleimida y N-fenil maleimida)

en donde la suma de la base de injerto CB1 y la coraza de injerto CB2 es 100% en peso;

y en donde la base de injerto aglomerada CB1 tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal que incluye una fracción de partículas que tienen un valor D₅₀ en el intervalo de 80 a 330 nm, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150 nm, y una fracción de partículas que tienen un valor D₅₀ en el intervalo de 350 a 550 nm, preferiblemente en el intervalo de 340 a 480 nm.

En particular, las realizaciones preferidas de la base de injerto CB1 se describen en el documento DE-A 102005 022632, ejemplos S₁₁ a S₁₃ y el documento WO 2014/170406, ejemplos A1 a A3. En particular, las realizaciones preferidas del copolímero aglomerante CP se describen en el documento WO 2008/020012, ejemplos 3.1a a 3.1h, y el documento WO 2014/170406A1, ejemplos C-1 y C-2. Preferiblemente, el copolímero de injerto CB como se describe en el documento WO 2014/170406, véase "Pffropfcopolymer B, Allgemeine Vorgehensweise", pág. 34-35, se utiliza de acuerdo con la presente invención.

5 En una realización preferida, el copolímero de injerto CB es un caucho de injerto ABS compuesto por una base de injerto CB1, obtenida por polimerización en emulsión del monómero B11 que es butadieno y el monómero B21 que es estireno, y una coraza de injerto CB2, que se obtiene por polimerización en emulsión de monómero CB21, seleccionado entre estireno, α -metilestireno y mezclas de los mismos, y el monómero B22, que es acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto CB1.

La distribución del tamaño de partícula del caucho de injerto CB puede ser mono-, bi- o polimodal. Según una realización particularmente preferida de la invención, la distribución del tamaño de partícula es bimodal.

10 La composición de moldeo también puede comprender dos o más cauchos de injerto CB diferentes. En una realización preferida, el copolímero de injerto CB es una mezcla de al menos dos copolímeros de injerto CB-I y CB-II, en donde

15 el copolímero de injerto CB-I se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros CB21 y CB22 en presencia de una base de injerto CB1-I, que tiene un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 80 a 330 nm, y el copolímero de injerto CB-II se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros CB21 y CB22 en presencia de una base de injerto CB1-II, que tiene un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 340 a 480 nm.

20 **Componente adicional K**

25 En particular, la composición de moldeo termoplástica obtenida por el procedimiento de la invención puede comprender de 0 al 30% en peso, preferiblemente de 0 al 10% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente adicional K. Más preferiblemente el al menos un componente adicional K está presente en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, basada en la composición de moldeo termoplástica total.

30 El componente adicional opcional K se puede seleccionar entre aditivos y/o agentes auxiliares comúnmente conocidos para materiales plásticos. Con respecto a los auxiliares y aditivos convencionales, se hace referencia a modo de ejemplo a "Plásticos Additives Handbook", Ed. Gächter y Müller, 4ª edición, Hanser Publ., Munich, 1996. Por ejemplo, el al menos un componente adicional K se puede seleccionar entre cargas, agentes de refuerzo, colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizadores, en particular estabilizadores de luz y calor, antioxidantes, absorbentes de UV, plastificantes, modificadores de impacto, agentes antiestáticos, retardantes de llama, bactericidas, fungicidas, abrillantadores ópticos y agentes de expansión.

35 El al menos un componente adicional opcional K se selecciona preferiblemente entre colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizadores, en particular estabilizadores de luz, agentes antiestáticos, retardantes de llama y cargas, en particular cargas minerales.

40 Además, es posible que la composición termoplástica comprenda como componente adicional K residuos del al menos un tensioactivo C utilizado para la producción de la dispersión estabilizadora S como se describió anteriormente, seleccionado entre agentes tensioactivos y coloides protectores.

45 En otra realización, el al menos otro componente K puede ser al menos un polímero adicional seleccionado entre policarbonatos y poliamidas.

50 Preferiblemente, el componente adicional es al menos un policarbonato aromático y/o al menos un poliéstercarbonato aromático. Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos, que pueden ser adecuados para la presente invención, se describen en el estado de la técnica y se pueden preparar mediante procedimientos conocidos. En particular, la preparación de policarbonato aromático/poliéster carbonato aromático se lleva a cabo haciendo reaccionar difenoles, preferiblemente bisfenol A, haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y opcionalmente haluros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferiblemente haluros de ácido bencenodicarboxílico. Por ejemplo, los policarbonatos aromáticos y el poliéstercarbonato aromático adecuados y su preparación se describen en los documentos DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610 y DE-A 3 832 396.

60 Preferiblemente, el componente adicional es al menos una poliamida seleccionada entre homopoliamidas, copoliamidas y mezclas de tales poliamidas. Las poliamidas y los métodos adecuados para su producción son conocidos del estado de la técnica. En particular, las poliamidas semicristalinas adecuadas son poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de esos componentes. También se incluyen poliamidas en donde el componente ácido consiste total o parcialmente en ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, el componente diamínico consiste total o parcialmente en m- y/o p-xililendiamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforonadiazina, en particular se pueden utilizar poliamidas amorfas como

componente adicional K, que se obtiene por policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilapídico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ejemplos que se pueden mencionar de cargas, que se pueden seleccionar entre cargas particuladas o agentes de refuerzo, son silicatos, sílice amorfa, silicatos de calcio, tales como wollastonita, cuarzo en polvo, mica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, bentonitas, talco, caolín, fibras de carbono o fibras de vidrio en forma de tela de vidrio, mallas de vidrio o rovings de seda de vidrio, vidrio picado o cuentas de vidrio. En particular, se puede utilizar al menos una carga en partículas, preferiblemente una carga mineral, como componente adicional K.

Los ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino, óxidos de hierro o negro de humo, y también toda la clase de pigmentos orgánicos.

Los estabilizadores comunes para polímeros termoplásticos incluyen estabilizadores para mejorar la estabilidad térmica, que comúnmente son agentes para contrarrestar la descomposición térmica, estabilizadores de luz (estabilizadores para aumentar la resistencia a la luz) y estabilizadores para aumentar la resistencia a la hidrólisis y a los productos químicos. Los ejemplos de estabilizadores de luz adecuados son varios resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos. Los ejemplos de estabilizadores adecuados son los fenoles con impedimento estérico, pero también la vitamina E y compuestos cuya estructura es análoga a los mismos. También son adecuados los estabilizadores HALS (estabilizadores ligeros de amina con impedimento estérico), benzofenonas, resorcinoles, salicilatos y benzotriazoles.

Los ejemplos de agentes antiestáticos adecuados son derivados de amina, tales como N,N-bis(hidroxi)alquilaminas o -alquilenaminas, alquilsulfonatos, ésteres de polietilenglicol, copolímeros compuestos de óxido de etilenglicol y óxido de propileno (en particular, copolímeros de dos bloques o tres bloques en cada caso compuestos de bloques de óxido de etileno y de bloques de óxido de propileno) glicol y mono y diestearatos de glicerol, y también mezclas de estos.

Los lubricantes o agentes desmoldeantes adecuados son ácidos grasos que tienen de 12 a 30 átomos de carbono, sales y derivados de los mismos, por ejemplo, ácido esteárico y estearatos, alcohol estearílico, ésteres esteáricos, ceras de amida (p. ej., estearamidas, en particular etilenbis(estearamida) (EBS)) y ceras de poliolefinas. Los lubricantes y agentes desmoldeantes particularmente adecuados son ácido esteárico, estearatos (p. ej., estearato de magnesio), etilenbis(estearamida) (p. ej., Irgawax®, Ciba, Suiza) y sus mezclas. Preferiblemente, la composición de moldeo termoplástica comprende de 0,05 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un lubricante o agentes de desmoldeo, más preferiblemente etilenbis(estearamida) y/o estearato de magnesio. En una realización preferida, la composición de moldeo termoplástica comprende de 0,1 a 5% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de etilenbis(estearamida) y de 0,05 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de estearato de magnesio.

Etapas del procedimiento para producir una composición de moldeo termoplástica

El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica comprende la etapa x) de adición de una dispersión estabilizadora S, obtenida mediante el procedimiento de la invención para producir una dispersión estabilizadora S como se describió anteriormente, al copolímero de injerto CB después de su polimerización en emulsión. En particular, esto significa que la dispersión acuosa estabilizadora S se añade al copolímero de injerto CB, que está en forma de látex acuoso.

Preferiblemente, la dispersión estabilizadora S se añade al copolímero de injerto CB después de su polimerización en emulsión en la etapa x) en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, basado en el contenido de sólidos de la dispersión estabilizadora S y el copolímero de injerto látex CB (es decir, % en peso de sólidos de dispersión estabilizadora S/% en peso de sólidos del copolímero de injerto CB).

En correspondencia con la definición del contenido de sólidos de la dispersión estabilizadora S, el contenido de sólidos del copolímero de injerto (res. el látex de copolímero de injerto o el copolímero de injerto precipitado obtenido en la etapa xi) se refiere y es igual al contenido de peso de compuestos volátiles en el copolímero de injerto. El contenido de sólidos es en particular igual al contenido de sólidos determinado gravimétricamente al eliminar los compuestos volátiles (en particular agua), por ejemplo por evaporación a 150 a 180°C durante aproximadamente 10 a 120 min en una cabina de secado.

Típicamente, se mezcla al menos una dispersión acuosa estabilizadora S como se describió anteriormente con el copolímero de injerto CB después de su polimerización en emulsión bajo agitación.

5 El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica abarca la etapa xi) la precipitación del copolímero de injerto CB obtenido en la etapa x) (incluida la dispersión estabilizadora S) mediante la adición de una solución de precipitación que comprende al menos una sal. Típicamente, el copolímero de injerto CB obtenido en la etapa x) se precipita utilizando una solución de precipitación que comprende al menos una sal o al menos una sal y al menos un ácido. Las sales preferidas se seleccionan entre sulfato de magnesio, cloruro de calcio; monohidrato de sulfato de magnesio (kieserita $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$), pentahidrato de sulfato de magnesio (pentahidrato $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), hexahidrato de sulfato de magnesio (hexahidrita $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y heptahidrato de sulfato de magnesio (epsomita ($\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)). Los ácidos preferidos se seleccionan entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido acético.

15 En una realización preferida, la etapa xi) abarca la precipitación del copolímero de injerto CB, obtenido en la etapa x), mediante la adición de una solución de precipitación que comprende al menos una sal y al menos un ácido. Preferiblemente, se proporciona en primer lugar la solución de precipitación, p. ej. en un tanque de precipitación, seguido de la adición del copolímero de injerto CB (mezcla de copolímero de injerto CB y dispersión estabilizadora S) a la solución de precipitación con agitación, y a continuación la mezcla de precipitación obtenida se calienta.

20 Típicamente, la solución de precipitación utilizada en el procedimiento de la invención se prepara mezclando agua con al menos una sal o una solución saturada de la sal y/o al menos un ácido. Típicamente, la solución de precipitación comprende de 0,1 al 5% en peso, preferiblemente de 0,2 al 1% en peso de al menos una sal y/o al menos un ácido.

25 Preferiblemente, la cantidad de la al menos una sal y/o el al menos un ácido (p. ej., sulfato de magnesio y/o ácido sulfúrico (96% en peso)) se utiliza de tal manera que la concentración de la al menos una sal y/o el al menos un ácido está en el intervalo de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,7% en peso, basada en la fase acuosa total de la mezcla de precipitación. Más preferiblemente, la cantidad de la al menos una sal se utiliza de tal manera que la concentración de la al menos una sal está en el intervalo de 0,1 a 1% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,75% en peso, basada en la fase acuosa total de la mezcla de precipitación. Más preferiblemente, la cantidad del al menos un ácido se utiliza de tal manera que la concentración del al menos un ácido está en el intervalo de 0,01 a 0,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,1% en peso, basada en la fase acuosa total de la mezcla de precipitación. La mezcla de precipitación típicamente se refiere a la mezcla de copolímero de injerto CB obtenida en la etapa x) (res. la mezcla de copolímero de injerto CB y dispersión estabilizadora S) y la solución de precipitación.

40 Típicamente, la precipitación en la etapa xi) se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40°C a 150°C, preferiblemente de 60 a 95°C. En una realización preferida, la etapa xi) se lleva a cabo añadiendo el copolímero de injerto CB (que incluye la dispersión estabilizadora S) obtenida en la etapa x) a la solución de precipitación bajo agitación.

45 Preferiblemente, el contenido de sólidos del copolímero de injerto CB (incluida la dispersión estabilizadora S) utilizado en la etapa de precipitación xi) está en el intervalo de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso, más preferiblemente de 15 a 20% en peso.

50 Preferiblemente, el contenido de sólidos de la dispersión precipitada obtenida en la etapa de precipitación xi) (que se puede considerar como una mezcla de copolímero de injerto CB, que incluye dispersión estabilizadora S y la solución de precipitación) está en el intervalo de 5 a 20% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 15% en peso.

El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica abarca la etapa xi) deshidratación mecánica, lavado opcional y/o secado opcional del copolímero de injerto precipitado CB obtenido en la etapa xi).

55 Típicamente, el copolímero de injerto precipitado CB se deshidrata al menos parcialmente, en particular por centrifugación y/o filtración. Preferiblemente, el copolímero de injerto precipitado CB se deshidrata al menos parcialmente mecánicamente y se separa de la fase acuosa utilizando una centrifuga.

60 Típicamente, el copolímero de injerto CB obtenido después de la deshidratación mecánica tiene un nivel de humedad residual en el intervalo del 10 al 50% en peso, preferiblemente de 20 al 40% en peso, más preferiblemente de 25 al 35% en peso.

El nivel de humedad residual se refiere a la cantidad de agua dada en % en peso, basada en el copolímero de injerto húmedo total CB. Típicamente, el nivel de humedad residual se puede determinar utilizando un aparato adecuado,

tal como una balanza de secado. Típicamente, la muestra se seca durante un período dado siempre que se mantenga un nivel de peso constante. Por ejemplo, el nivel de humedad residual se puede determinar en un Analizador de Humedad Halógeno HR73 de Mettler-Toledo, a 180°C, manteniendo un peso constante durante 30 segundos.

5 En una realización preferida adicional, el copolímero de injerto CB se lava una o varias veces después de la deshidratación mecánica en la que el copolímero de injerto separado CB se pone en contacto con agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico polar miscible con agua (etapa de lavado opcional). Después del lavado, el copolímero de injerto CB se separa típicamente del agua, p. ej. mediante centrifugación.

10 Opcionalmente, el copolímero de injerto CB deshidratado o deshidratado y lavado se puede secar, por ejemplo, utilizando secador de cabina u otro aparato de secado conocido común, tal como un secador instantáneo o secador de lecho fluidizado. El copolímero de injerto CB también se puede secar como se describe en el documento DE-A 19907136. Típicamente, la etapa de secado opcional se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 15 160°C.

20 Preferiblemente, después de la etapa xii) el copolímero de injerto CB está en forma de un polvo de látex de polímero seco que tiene un nivel de humedad residual de menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso.

También es adecuado mezclar el copolímero de injerto CB en la etapa xiii) en forma de miga húmeda que tiene un nivel de humedad residual de 1 a 40% en peso, en particular de 20 a 40% en peso, después de lo cual tiene lugar el secado completo de los copolímeros de injerto durante el procedimiento de mezcla (etapa xiii).

25 El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica abarca la etapa opcional xiii) mezclando el copolímero de injerto CB obtenido en la etapa xii) con un copolímero CA, y opcionalmente con componentes adicionales K.

30 Preferiblemente, si el copolímero CA está presente, la etapa xiii) abarca la mezcla del copolímero CA, obtenido mediante polimerización de los monómeros CA1, CA2 y otros monómeros opcionales CA3, y el copolímero de injerto obtenido en la etapa xii) y componentes adicionales opcionales K.

35 Los expertos en la técnica conocen los métodos y dispositivos para mezclar el copolímero de injerto CB con otros polímeros y/u otros componentes seleccionados entre los aditivos y agentes auxiliares mencionados anteriormente. Típicamente, la etapa xiii) abarca la composición de fusión y/o la extrusión de fusión y puede realizarse típicamente utilizando una o más amasadoras, extrusoras y/o tornillo de doble eje.

40 Preferiblemente, la mezcla en la etapa xiii), en particular la mezcla del copolímero de injerto seco CB, el copolímero termoplástico CA y otros componentes opcionales K, se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 200 a 300°C.

45 La mezcla en la etapa xiii), en particular la mezcla del copolímero de injerto seco CB, el copolímero termoplástico CA y otros componentes opcionales K, se pueden llevar a cabo sucesivamente o simultáneamente. Además, es adecuado mezclar algunos o todos los componentes a una temperatura de 15 a 40°C, en particular a temperatura ambiente, en una primera etapa, y a continuación elevar la temperatura hasta 200 a 300°C, opcionalmente bajo la adición de aditivos adicionales, en una segunda etapa.

50 En una realización preferida, no se añade aceite de silicona como componente adicional K en el procedimiento para producir la composición de moldeo termoplástica. Por lo tanto, preferiblemente la cantidad total de aceite de silicona contenido en la composición de moldeo termoplástica se añade en la etapa x) mediante la adición de la dispersión estabilizadora S. En esta realización preferida de la invención, se pueden reducir otras etapas de composición.

55 Las composiciones termoplásticas de la invención se pueden utilizar para producir piezas formadas por cualquier método comúnmente conocido, p. ej. moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado. Por ejemplo, las piezas formadas se pueden seleccionar entre placas, productos semimanufacturados, películas, fibras y espumas. En particular, dichas piezas moldeadas se pueden utilizar, por ejemplo, en el sector del automóvil, p. ej. en la construcción de carrocerías para vehículos, para el interior de automóviles. Los artículos moldeados de la invención se pueden emplear, en particular, en la construcción de barcos, aeronaves o trenes, en particular como piezas de revestimiento, componentes de faldones inferiores, salpicaderos, construcción de armazones para asientos, mamparos. Además, también son concebibles aplicaciones no automotrices de los artículos moldeados de la invención, p. ej. placas de encofrado, elementos de revestimiento, corazas de soporte y componentes de carcasas.

60 Las realizaciones preferidas concretas también se describen en las reivindicaciones.

La Figura 1 muestra un tanque agitado equipado con una derivación y una boquilla de hendidura de

homogeneización que se puede utilizar para el procedimiento de la invención para producir una dispersión estabilizadora S. Los símbolos en la figura 1 tienen los siguientes significados:

- 5 (1) tanque agitado
 (2) boquilla de hendidura
 (3) agitador
 (4) bomba compresora
 (5) tubo de derivación
 (6) válvulas
 10 (7) unidad de control de temperatura
- (A) tanque de almacenamiento y suministro para al menos un estabilizador fenólico A
 (B) tanque de almacenamiento y suministro para al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B
 (C) tanque de almacenamiento y suministro para al menos un tensioactivo C
 15 (D) tanque de almacenamiento y suministro para al menos un componente de aceite de silicona D
 (E) tanque de almacenamiento y suministro para al menos un componente adicional E
 (P) tanque de almacenamiento y suministro para la fase acuosa P

20 Los componentes A y B se añaden sucesivamente a través de tuberías de suministro desde (A) y (B) al tanque agitado (1) como se describe en la reivindicación 1. Los otros componentes se añaden típicamente a través de un tubo al tanque agitado como se indica en la figura 1 y se describe más arriba. Después de la preparación de la dispersión previa en el tanque agitado, la mezcla se hace pasar a través de un tubo de derivación (5) a través de la boquilla de hendidura de homogeneización (2).

25 Por ejemplo, una realización típica abarca

- (1) tanque agitado con un volumen de 10 m³
- 30 (A) tanque de almacenamiento y suministro para Wingstay® L (componente A) en forma de Big Bags
 (B) tanque de almacenamiento y suministro para Irganox® PS 800 (componente B) en forma de Big Bags,
 (C) tanque de almacenamiento y suministro de ácido oleico (tensioactivo C) en forma de un recipiente para almacenamiento a granel intermedio de 1 m³
 35 (D) tanque de almacenamiento y suministro de aceite de silicona en forma de un recipiente para almacenamiento a granel intermedio de 1 m³
 (E) tanque de almacenamiento y suministro para otros componentes, p. ej. solución de sosa cáustica
 (P) tanque de almacenamiento y suministro de agua desmineralizada fría y caliente.

40 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Ejemplos experimentales

Ejemplo I. Preparación de dispersiones estabilizadoras S

45 a. Se utilizan los siguientes compuestos

- A: estabilizador fenólico, Wingstay® L de Omnova Solutions Inc., EE. UU. (Producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno, Núm. Reg. CAS 68610-51-5),
 50 B: co-estabilizador que contiene grupos tio, Irganox® PS 800 de BASF SE (3,3'-ditiopropionato de didodecilo),
 C1: tensioactivo, estearato de potasio,
 C2: tensioactivo, ácido oleico,
 D: aceite de silicona, polidimetilsiloxano con una viscosidad cinemática de 30.000 mm²/s,
 55 E1: solución de sosa cáustica (hidróxido de sodio) con un contenido de sólidos de 30% en peso o 32% en peso.

El contenido de sólidos de las dispersiones estabilizadoras S se midieron por evaporación de las muestras a 180°C durante 25 minutos en una cabina de secado.

60 b. Estabilizador de dispersión S1

Se preparó una dispersión estabilizadora S1 de acuerdo con DE 199 46 519 A1 utilizando un mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s.

Se proporcionan en primer lugar 55 partes de agua desmineralizada y 5 partes de estearato de potasio C1 a 60°C en un recipiente de vidrio y se mezclan con un agitador. Se añaden 20 partes de B y se funden y la temperatura se mantiene a 60°C. Una vez completada la fusión, la mezcla se mezcla con un mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s durante 5 minutos. Después de esto, se añaden 20 partes de A a la mezcla a 60°C y se mezclan con un agitador seguido de una mezcla con el mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s durante 3 minutos.

Tamaño total del lote: 200,0 g
 Contenido de sólidos teórico: 45,0% en peso
 Contenido de sólidos medido: 46,17% en peso

Al microscopio, son visibles partículas en el intervalo de 2 a 6 µm y algunas partículas grandes en el intervalo de 20 µm. Después de un día a temperatura ambiente, la dispersión se segregó en una parte sólida inferior y una parte líquida superior.

C. Dispersión estabilizadora S2

Se preparó una dispersión estabilizadora S2 de acuerdo con el documento DE 199 46 519 A1 utilizando un mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s.

Se proporcionaron en primer lugar 14,95 partes de agua desmineralizada y 2,96 partes de estearato de potasio C1 a 80°C en un recipiente de vidrio y se mezclaron con un agitador. Se añadieron 26,02 partes de B y se fundieron y la temperatura se mantuvo a 80°C. Una vez completada la fusión, la mezcla se mezcló con un mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s durante 5 minutos. Después de esto, se añadieron 26,02 partes de A a la mezcla a 80°C mientras que simultáneamente se continuaba la mezcla con el mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s durante 3 minutos. Finalmente, se añadieron 30,05 partes de agua desmineralizada y se mezclaron con un agitador.

Tamaño total del lote: 200,0 g
 Contenido de sólidos teórico: 55,0% en peso
 Contenido de sólidos medido: 54,67% en peso

Bajo un microscopio, las partículas en el intervalo de 2 a 6 µm y algunas partículas grandes en el intervalo de hasta 40 µm eran visibles. Después de un día a temperatura ambiente, la dispersión se segregó en una parte sólida inferior y una parte líquida superior.

d. Dispersión estabilizadora S3 (ejemplo de la invención)

Se preparó una dispersión estabilizadora S3 que comprendía los componentes A, B y C utilizando un mezclador de rotor y estator de tipo discontinuo con una velocidad de punta de 21 m/s.

Se proporcionaron en primer lugar 16,83 partes de agua desmineralizada y 2,90 partes de ácido oleico a 80°C en un recipiente de vidrio y se mezclaron con un agitador. Se añadieron 23,98 partes de B y se fundieron cuando la temperatura se mantuvo a 80°C. Después de esto, se añadieron 28,15 partes de A a la mezcla a 80°C bajo agitación y los componentes A y B formaron una masa fundida. Se añadieron 5,80 partes del componente D (aceite de silicona) y se mezclaron con un agitador. Finalmente, se añadieron 1,29 partes de sosa cáustica (con un contenido de sólidos del 30% en peso) y se mezclaron con agitación. La composición acuosa se mezcló con un mezclador de rotor y estator con una velocidad de punta de 21 m/s durante 5 minutos. Finalmente, se añadieron 21,05 partes de agua desmineralizada y se mezclaron con un agitador.

Tamaño total del lote: 400,0 g
 Contenido de sólidos teórico: 61,04% en peso
 Contenido de sólidos medido: 62,39% en peso

Se logró una dispersión estable; los tamaños de partículas se midieron con el procedimiento descrito en el Ejemplo IV. El diámetro medio de partícula D_{50} se determinó a 0,96 µm y D_w a 0,98 µm.

e. Dispersión estabilizadora de S4 (ejemplo de la invención)

Se preparó una dispersión estabilizadora S4 que comprendía los componentes A, B y C utilizando un tanque agitado equipado con un tubo de derivación que incluía una boquilla de homogeneización.

Se proporcionaron en primer lugar 15,87 partes de agua desmineralizada y 2,90 partes de ácido oleico a 80°C en un recipiente de 7 mc (m³) y se mezclaron con un agitador. Se añadieron 23,98 partes de B y se fundieron cuando la

temperatura se mantuvo a 80°C. Después de esto, se añadieron 28,16 partes de A a la mezcla a 80°C bajo agitación, mientras que A y B formaban una masa fundida. Se añadieron 5,80 partes del componente D (aceite de silicona) y se mezclaron con un agitador. Finalmente, se añadieron 1,30 partes de sosa cáustica (con un contenido de sólidos de 32,0% en peso de hidróxido de sodio) y se mezclaron por agitación. La mezcla se bombeó a continuación a través de un tubo de bombeo (tubo en bucle) y a través de una boquilla de homogeneización colocada en el tubo de derivación durante 4 horas con una caída de presión sobre la boquilla de 11 a 15 bares. La boquilla de homogeneización es una placa perforada que tiene ocho boquillas en forma de hendidura, cada una con una dimensión de 50 mm x 2 mm. El rendimiento a través de la tubería de derivación es de 35.000 kg/hora. Durante la etapa de homogeneización, la temperatura se mantuvo a 80°C.

Finalmente, se añadieron 21,99 partes de agua desmineralizada y se mezclaron con agitador. Todas las cantidades indicadas anteriormente en partes significan partes por peso.

Tamaño total del lote: 6,003 kg
 Contenido de sólidos teórico: 61,1% en peso
 Contenido de sólidos, medido: 61,1% en peso

Se logró una dispersión estable; Los tamaños de partículas se midieron con el procedimiento descrito en el Ejemplo IV. El diámetro medio de partícula D_{50} se determinó a 0,93 μm y el D_w a 0,93 μm . Las dispersiones estabilizadoras S1 a S4 se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Dispersiones estabilizadoras S1 a S4 (todas las cantidades se proporcionan en % en peso a menos que se indique lo contrario)

	S1	S2	S3	S4
A	20,00	26,02	28,15	28,16
B	20,00	26,02	23,98	23,98
C1	5,00	2,96	-	-
C2	-	-	2,90	2,90
D	-	-	5,80	5,80
E1	-	-	1,29	1,30
Agua	55,00	45,00	37,88	37,86
Contenido de sólidos medido [%]	46,17	54,67	62,39	61,10

Ejemplo II: Preparación de copolímeros de injerto ABS CB

La siguiente mezcla de dos látex de caucho ABS se utilizó como copolímero de injerto CB:

2352,9 g de un primer látex de caucho de injerto con un contenido de sólidos de 34,0% en peso obtenido por polimerización en emulsión de 50% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción de 73:27 en peso sobre 50% en peso de un látex de polibutadieno (calculado como sólidos del látex de polibutadieno) con un tamaño D_{50} de 125 nm utilizando peroxodisulfato de potasio como iniciador y tercdodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena y
 3191,5 g de un segundo látex de caucho de injerto con un contenido de sólidos de 37,6% en peso obtenido por polimerización en emulsión de 41% en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una proporción de 73:27 en peso sobre 59% en peso de un látex de polibutadieno (calculado como sólidos del látex de polibutadieno) con un tamaño D_{50} de 340 nm utilizando peroxodisulfato de potasio como iniciador y tercdodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena.

La razón de mezcla del primer látex de caucho de injerto con el segundo látex de caucho de injerto fue 40:60 en peso basada en el contenido de sólidos.

El copolímero de injerto CB se mezcló con cada una de las dispersiones estabilizadoras S1 a S4. La dispersión estabilizadora se alimentó al copolímero de injerto CB (que era un polímero de emulsión acuosa) y se agitó durante 1 hora. A continuación, se realizó la precipitación del látex estabilizado alimentando este látex con agitación a una solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico y calentando hasta 95°C. El contenido de sólidos final de la dispersión precipitada fue del 12,5% en peso.

La cantidad de sulfato de magnesio (100% en peso) y ácido sulfúrico (96% en peso) se utilizó de tal manera que la concentración de sulfato de magnesio fue de 0,5% en peso, basada en la fase acuosa total (en la mezcla de precipitación) y la concentración de ácido sulfúrico (96% en peso) fue del 0,07% en peso, basada en la fase acuosa

total (en la mezcla de precipitación).

Con valores específicos para la precipitación del copolímero de injerto ABS CB1, se utilizaron las siguientes cantidades:

5 Primero se proporcionó agua desmineralizada (10,981 g) y a continuación se añadieron y resolvieron 55,23 g de sulfato de magnesio (100% en peso) y 7,74 g de ácido sulfúrico (96% en peso). Después, se añadió la mezcla de látex de caucho de injerto y dispersión estabilizadora S1 (32,49 g) con agitación y calentamiento hasta 95°C.

10 Los copolímeros de injerto ABS CB2 a CB4 se precipitaron de la misma manera; la cantidad de agua desmineralizada que se proporciona primero se ajustó ligeramente para lograr el mismo contenido de sólidos final de la dispersión precipitada, que en cada caso fue del 12,5% en peso.

15 La mezcla de copolímero de injerto CB y dispersión estabilizadora se centrifugó, se lavó con agua y se secó para lograr una humedad residual inferior al 1,0% en peso. Se obtuvo un polvo de caucho de injerto ABS y se utilizó como copolímero de injerto CB en el ejemplo III. Las composiciones de copolímeros de injerto ABS se resumen en la Tabla 2. Las cantidades, p. ej. de los estabilizadores A y B, se calculan basándose en un contenido de sólidos corregido, en donde se utiliza un factor de corrección basado en el contenido de sólidos medido y el contenido de sólidos calculado.

20 La estabilidad térmica de dicho polvo de caucho de injerto se probó mediante una prueba de quemado. Una capa de aproximadamente 1 cm de polvo se almacena en un horno a 180°C. Se registró el tiempo en minutos cuando el color del polvo cambió a pardo oscuro.

25 Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2: Composición de los copolímeros de injerto ABS CB1 a CB4

Copolímero de injerto ABS CB	CB1	CB2	CB3	CB4
Dispersión estabilizadora	S1	S2	S3	S4
Cantidad de dispersión estabilizadora [g]	32,49	27,44	28,76	29,35
Cantidad de copolímero de injerto CB [g de sólidos]	2000	2000	2000	2000
Cantidad de dispersión estabilizadora en CB [% en peso, basado en el estabilizador de sólidos por copolímero de injerto de sólidos]	0,744	0,744	0,889	0,889
A en polvo de copolímero de injerto CB [% en peso]	0,331	0,352	0,403	0,430
B en polvo de copolímero de injerto CB [% en peso]	0,331	0,352	0,343	0,343
D en polvo de copolímero de injerto CB [% en peso]	0	0	0,083	0,083
Prueba Quemado a 180°C [min]	285	270	467	497

Ejemplo III: Preparación y caracterización de composiciones de moldeo termoplásticas.

30 **a. Copolímero de estireno-acrilonitrilo CA (copolímero SAN)**

Se produjo un copolímero estadístico de estireno (monómero CA1) y acrilonitrilo (monómero CA2) con una razón de estireno polimerizado a acrilonitrilo de 73:27 mediante polimerización en solución de radicales libres. El copolímero SAN (copolímero CA) exhibió un índice de fluidez (MVR) de 56 mL/10 min, determinado a 220°C y 10 kg de carga de acuerdo con la norma ISO 1133.

b. Composiciones de moldeo termoplástico para composición

40 Las composiciones de moldeo termoplásticas se produjeron combinando y granulando las composiciones con una extrusora de doble husillo ZSK25 a 240°C y 660 rpm. Se utilizaron los siguientes componentes:

Copolímero CA:	Copolímero SAN preparado de acuerdo con el Ejemplo IIIa,
Copolímero de injerto CB:	Uno de los polvos de caucho de injerto ABS CB1 a CB4 de acuerdo con el Ejemplo II,
Aceite de silicona D1:	Polidimetilsiloxano con una viscosidad cinemática de 30.000 mm ² /s
Componente adicional E:	E1 Etilenbis(estearamida) (EBS)
	E2 Estearato de magnesio

Las composiciones de moldeo termoplásticas se describen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3: Composiciones de moldeo termoplásticas (todas las cantidades se proporcionan en % en peso)

Composición termoplástica	TC1	TC2	TC3	TC4
Polvo de caucho ABS (CB)	CB1	CB2	CB3	CB4
	29,344	29,344	29,368	29,368
Polímero SAN (CA)	68,527	68,527	68,527	68,527
E1	1,958	1,958	1,958	1,958
E2	0,147	0,147	0,147	0,147
aceite de silicona D	0,024	0,024	0	0

5 El índice de fluidez MVR [ml/10 min] se mide en una masa fundida de polímero a 220°C y 10 kg de carga de acuerdo con la norma ISO 1133.

10 Las composiciones de moldeo termoplástica descritas anteriormente se procesaron en barras de prueba ISO (80 x 10 x 4 mm) mediante moldeo por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura del molde de 70°C. Las siguientes pruebas se realizaron con estas barras de prueba:

- Resistencia al impacto Izod dentado [kJ/m²] según la norma ISO 180-1A a 23°C,
- Temperaturas de reblandecimiento Vicat B/120 (50N, 120°C/h) según la norma ISO 306.

15 Los resultados de la prueba se resumen en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de la composición de moldeo termoplástica

Composición termoplástica	TC1	TC2	TC3	TC4
MVR [ml/10 min]	23,8	26,1	27,8	32,1
Resistencia al impacto Izod dentado [kJ/m ²]	16,1	15,5	12,7	18,7
Vicat B/120 [°C]	95,6	96,2	97,4	101,0

20 Los resultados de las tablas 2 y 4 demuestran claramente las propiedades técnicas ventajosas de las dispersiones estabilizadoras y los artículos moldeados termoplásticos preparados de acuerdo con los procedimientos de la invención en comparación con el estado de la técnica.

25 Los copolímeros de injerto ABS CB que comprenden la dispersión estabilizadora S3 y S4 muestran una estabilidad térmica mejorada en comparación con los ejemplos comparativos CB1/S1 y CB2/S2 (tabla 2).

30 Las composiciones de moldeo termoplásticas que se prepararon de acuerdo con el procedimiento de la invención y con una dispersión estabilizadora producida de acuerdo con el procedimiento de la invención (ejemplos TC3 y TC4) mostraron una buena resistencia al impacto y una buena razón de flujo en estado fundido. Además, estas composiciones mostraron una mejor estabilidad térmica, es decir, una temperatura Vicat más alta, en comparación con los ejemplos comparativos TC1 y TC2.

35 Además, se puede afirmar que la composición termoplástica TC4 que comprende una dispersión estabilizadora S, que se produce por homogeneización a través de una boquilla de homogeneización (TC4), muestra una mayor estabilidad al calor, resistencia al impacto y fluidez en estado fundido en comparación con los ejemplos que utilizan un dispositivo de homogeneización basado en un principio de rotor/estator. Por lo tanto, la homogeneización en un tanque agitado con homogeneización a través de un tubo de derivación es el método de homogeneización más preferido.

40 **Ejemplo IV: Medición del tamaño de partículas**

La distribución del tamaño de partícula y, en particular, el diámetro medio de tamaño de partícula promedio en peso D_w fueron determinados mediante una medición con una ultracentrífuga (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)) o una centrífuga de disco. La definición del diámetro medio de tamaño de partícula promedio en peso D_w es proporcionada por:

45
$$D_w = \text{suma} (n_i * D_i^4) / \text{suma} (n_i * D_i^3)$$

n_i : número de partículas con el diámetro D_i

(G. Lagaly, O. Schulz, R. Ziemehl: Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985-1087-3, página 282, fórmula 8.3b).

5 La suma se realiza normalmente desde el diámetro más pequeño hasta el más grande de la distribución del tamaño de las partículas. Cabe mencionar que, para una distribución de tamaño de partículas de partículas con la misma densidad, el diámetro medio de tamaño de partícula promedio en volumen D_V es igual al diámetro medio de tamaño de partícula promedio en peso D_W .

10 La mediana del tamaño de partícula en peso D_{50} es el diámetro que divide la población exactamente en dos partes iguales. 50% en peso de las partículas son mayores que la mediana del tamaño de partícula en peso D_{50} y 50% en peso son más pequeñas.

15 En particular, el tamaño de partícula promedio en peso D_W y D_{50} de la dispersión estabilizadora se midió con una centrífuga de disco DC 24000 de CPS Instruments Inc. equipada con un disco de baja densidad a una velocidad de rotación del disco de 24.000 rpm. Se utilizó un látex de polibutadieno con una distribución estrecha y un tamaño medio de partícula de 405 nm para la calibración. Se utilizó una solución acuosa de azúcar de 17,1 mL con un gradiente de densidad de 8 a 20% en peso de sacarosa, para lograr un comportamiento de flotación estable de las partículas. Las mediciones se llevaron a cabo a una velocidad de rotación del disco de 24.000 rpm inyectando 0,1 mL de una dispersión diluida preparada en una solución acuosa de sacarosa (24% en peso), que contenía aproximadamente 0,2 - 2% en peso de partículas de caucho, en el disco que contenía la solución acuosa de azúcar con un gradiente de densidad de 8 a 20% en peso de sacarosa.

25 Para las emulsiones estabilizadoras que contienen Wingstay® L como estabilizador fenólico A y 3,3'-ditiopropionato de didodecilo (Irganox® PS 800) como co-estabilizador que contiene grupos tio B, la densidad de las partículas se determinó a 1,016 g/ccm y el índice de refracción a 1,516.

30 Para las emulsiones estabilizadoras que contienen Wingstay® L como estabilizador fenólico A, 3,3'-ditiopropionato de didodecilo (Irganox® PS 800) como co-estabilizador que contiene grupos tio B y componente de aceite de silicona D, la densidad de las partículas se determinó a 1,012 g/cm³ y el índice de refracción a 1,504.

REIVINDICACIONES

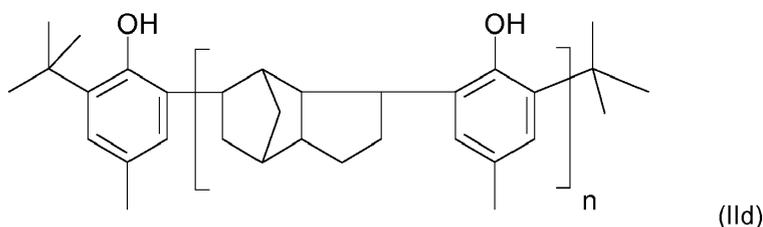
1. Un procedimiento para la producción una dispersión estabilizadora S que comprende

- 5 a) al menos un estabilizador fenólico A;
- b) al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- c) al menos un tensioactivo C;
- d) al menos un componente de aceite de silicona D;
- 10 e) opcionalmente al menos un componente adicional E; y
- f) una fase acuosa P que comprende al menos 80% en peso, basado en la fase acuosa total P, de agua

en donde el procedimiento comprende las siguientes etapas de:

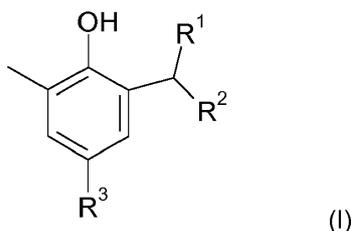
- 15 i) proporcionar una composición acuosa que comprende la fase acuosa P;
- ii) añadir el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B a la composición acuosa obtenida en la etapa i), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- 20 iii) añadir el al menos un estabilizador fenólico A a la composición acuosa obtenida en la etapa ii), en donde la temperatura de la composición acuosa es mayor o igual al punto de fusión del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;
- iv) añadir al menos un tensioactivo C;
- v) añadir al menos un componente de aceite de silicona D y opcionalmente al menos un componente adicional E;
- 25 vi) homogeneizar la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v), en donde la composición acuosa se hace pasar al menos una vez a través de al menos un dispositivo de homogeneización, en donde se obtiene la dispersión estabilizadora S, que consiste en una fase continua y al menos una fase dispersa.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el al menos un estabilizador fenólico A se selecciona del grupo que consiste en 3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-fenil)propionato de octadecilo; un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno de acuerdo con la fórmula (II d)



siendo n = 1-3; 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)butano; 2,2'-metilenbis(6-(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butilfenol); y compuestos de la fórmula (I)

35



en donde R¹ es metilo o etilo, R² es alquilo C₂-C₂₀ y R³ es alquilo C₁-C₄.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B es un compuesto de sulfuro seleccionado del grupo que consiste en tiodipropionato de dilaurilo, tetrakis(octiltiodipropionato) de pentaeritritol, tiodipropionato de diestearilo, tiodipropionato de dimiristilo, tetrakis(β-lauriltiodipropionato) de pentaeritritol, 2,4-bis(n-octilitio)-6-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butylanilino)-1,3,5-triazina, tris(octiltiodipropionato) de trimetilolpropano, tris(octiltiodipropionato) de trimetiloletano, bis(lauriltiodipropionato) de etilenglicol, y monosulfuro de didodecilo.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tensioactivo C se selecciona entre sales de sodio y potasio de alquilsulfonatos, arilalquilsulfonatos, ácidos grasos y sales de ácidos grasos.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de sólidos de la composición acuosa obtenida en las etapas i) a v) está en el intervalo de 65 a 90% en peso, basado en la

50

composición acuosa total.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la temperatura de la composición acuosa en las etapas ii) y iii) está en el intervalo de 50 a 100°C.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el procedimiento abarca las etapas de

i) y iv) proporcionar una composición acuosa que comprende la fase acuosa P y el al menos un tensioactivo C seleccionado entre ácidos grasos; y

v) añadir al menos un componente de aceite de silicona D y como componente E al menos un compuesto alcalino.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el procedimiento se lleva a cabo en un tanque agitado equipado con al menos una derivación, en donde la al menos una derivación incluye una o más boquillas de homogeneización y en donde la homogeneización en la etapa vi) se lleva a cabo canalizando la composición acuosa a través de la al menos una derivación.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la mediana del tamaño de partícula en peso D_{50} de las partículas de la fase dispersa de la dispersión estabilizadora S obtenida en la etapa vi) es menor o igual a 3 μm .

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la dispersión estabilizadora S comprende:

de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 30% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, del al menos un estabilizador fenólico A;

de 0,1 a 65% en peso, preferiblemente de 1 a 60% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 40% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 10% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, del al menos un tensioactivo C,

de 0,1 a 40% en peso, preferiblemente de 0,1 a 30% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, del aceite de silicona D;

de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso total de la dispersión estabilizadora S, de al menos un componente adicional E; y una cantidad de la fase acuosa P para hacer que el peso total de la dispersión estabilizadora sea 100% en peso.

11. Un procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica que comprende

de 0 a 94,996% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero termoplástico CA que comprende al menos un monómero vinilaromático;

de 5 a 99,996% en peso, preferiblemente de 15 a 60% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero de injerto CB que comprende una base de injerto CB1 y una coraza de injerto CB2, en donde el copolímero de injerto CB se obtiene por polimerización en emulsión, y en donde la base de injerto CB1 tiene una temperatura de transición vítrea T_g de menos de 0°C; en donde la temperatura de transición vítrea T_g se mide por análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando una frecuencia de 1 Hz;

de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un estabilizador fenólico A;

de 0,002 a 5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

de 0,0001 a 2% en peso, preferiblemente de 0,001 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente de aceite de silicona D;

de 0 a 30% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente adicional K,

que abarca las siguientes etapas:

x) adición de una dispersión estabilizadora S, obtenida por un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, al copolímero de injerto CB después de su polimerización en emulsión;

xi) precipitación del copolímero de injerto CB, obtenido en la etapa x), mediante la adición de una solución de

precipitación que comprende al menos una sal;

xii) deshidratación mecánica, lavado opcional y/o secado opcional del copolímero de injerto precipitado CB obtenido en la etapa xi);

5 xiii) opcionalmente mezcla del copolímero de injerto CB obtenido en la etapa xii) con un copolímero CA, y opcionalmente con otros componentes K.

12. El procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la composición de moldeo termoplástica comprende:

10 de 5 a 94,96% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero CA que consiste en:

15 CA1 de 50 a 95% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de vinilo aromáticos CA1, seleccionados entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metil estireno, p-metilestireno y ésteres alquílicos C₁-C₈ de ácido (met)acrílico;

20 CA2 de 5 a 50% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros de cianuro de vinilo CA2, seleccionados entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados e imidas de ácidos carbonados insaturados;

CA3 de 0 a 12% en peso, basado en el copolímero CA, de uno o más monómeros copolimerizables insaturados CA3 diferentes de CA1 y CA2;

25 de 5 a 94,99% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de un copolímero de injerto CB que comprende

30 CB1: de 40 a 85% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una base de injerto CB1, que se obtiene por polimerización en emulsión de:

35 CB11: de 50 a 100% en peso, basado en la base de injerto CB1, de butadieno,
30 CB12: de 0 a 50% en peso, basado en la base de injerto CB1, de al menos un monómero adicional seleccionado entre estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo; metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil(C₁-C₄)estireno, ésteres alquílicos C₁-C₈ de ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;

35 en donde la suma de CB11 + CB12 es 100% en peso; y

40 CB2: de 15 a 60% en peso, basado en el copolímero de injerto CB, de al menos una coraza de injerto CB2, que se obtiene por polimerización en emulsión en presencia del al menos una base de injerto CB1 de:

45 CB21 de 50 a 95% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B21, seleccionado entre estireno, α -metilestireno y mezclas de estireno y al menos un monómero más seleccionado entre α -metilestireno, p-metilestireno y ésteres alquílicos C₁-C₈ de ácido (met)acrílico,

45 CB22 de 5 a 50% en peso, basado en la coraza de injerto CB2, de un monómero B22, seleccionado entre acrilonitrilo y mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero más seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carbonados insaturados (p. ej., anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carbonados insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, tal como N-ciclohexil maleimida y N-fenil maleimida)

50 en donde la suma de la base de injerto CB1 y la coraza de injerto CB2 es 100% en peso;

de 0,002 a 5% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, del al menos un estabilizador fenólico A;

55 de 0,002 a 5% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, del al menos un co-estabilizador que contiene grupos tio B;

de 0,0001 a 2% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un componente de aceite de silicona D;

60 en donde la etapa xiii) es

xiii) mezcla del copolímero CA, obtenido por polimerización de los monómeros CA1, CA2 y otros monómeros opcionales CA3, y el copolímero de injerto CB obtenido en la etapa xii) y opcionalmente otros componentes K.

13. El procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 11 o 12, en donde el copolímero de injerto CB es una mezcla de al menos dos copolímeros de injerto CB-I y CB-II, en donde

5 el copolímero de injerto CB-I se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto CB1-I, que tiene un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 80 a 330 nm,
y el copolímero de injerto CB-II se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los
10 monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto CB1-II, que tiene un diámetro de partícula D_{50} en el intervalo de 340 a 480 nm.

14. El procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde a la dispersión estabilizadora S se le añade el copolímero de injerto CB después
15 de su polimerización en emulsión en la etapa x) en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, basado en el contenido de sólidos del copolímero de injerto CB y la dispersión estabilizadora S.

15. El procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde la cantidad total de aceite de silicona contenido en la composición de moldeo
20 termoplástica se añade en la etapa x) mediante la adición de la dispersión estabilizadora S.

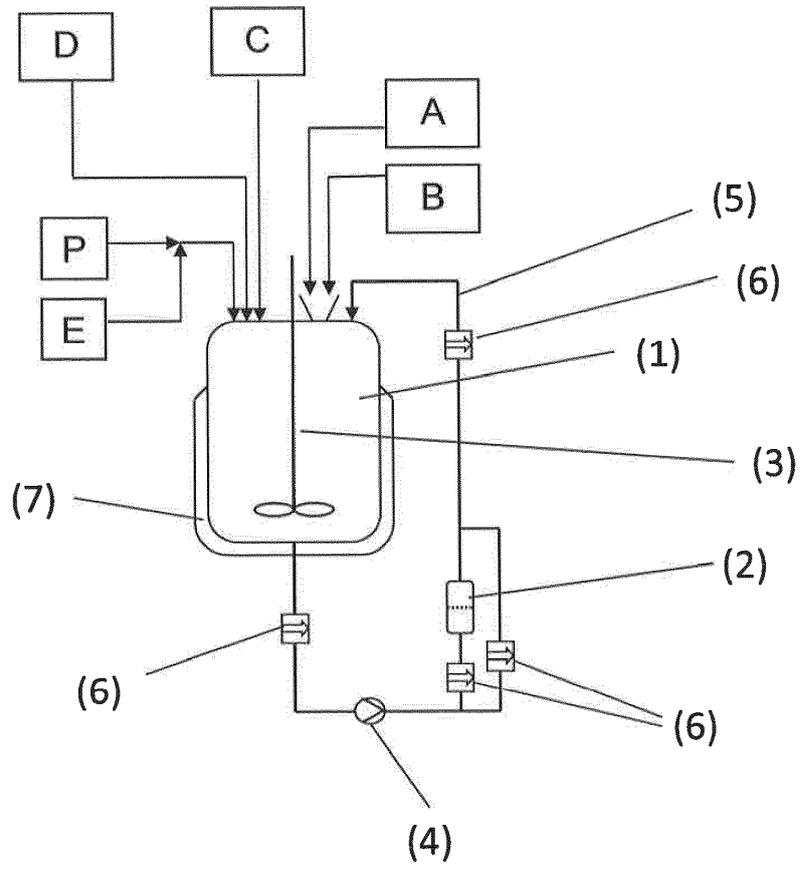


Fig. 1