

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 461**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2015** **E 15382580 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.02.2022** **EP 3170862**

54 Título: **Composición de ABS termoplástico reforzado con fibras naturales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2022

73 Titular/es:

ELIX POLYMERS, S.L. (100.0%)
Polígono Industrial, Ctra. de Vilaseca, La Pineda
s/n
43110 La Canonja (Tarragona), ES

72 Inventor/es:

MALET MURILLO, RAMON;
PEREZ FERNANDEZ, MARC;
BUEZAS SIERRA, IGNACIO;
PRUNERA CASELLAS, ANTONIO y
CASTAÑEDA GARRIDO, DAVID

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 913 461 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

Composición de ABS termoplástico reforzado con fibras naturales

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) reforzado con fibras naturales.

10 **Antecedentes técnicos**

Los materiales compuestos poliméricos han sido uno de los materiales más importantes durante las últimas décadas, tienen la capacidad de reemplazar muchos materiales convencionales, es decir, metales. El uso de fibra natural para fabricar materiales compuestos de bajo coste y respetuosos con el ambiente es un tema de gran importancia, particularmente; las fibras de madera han atraído recientemente el interés de científicos y empresas como cargas de refuerzo debido a su bajo coste, baja densidad, altas propiedades específicas, menor dependencia de fuentes de petróleo extranjeras, reciclabilidad y reducción de la huella de carbono.

Algunas de las fibras naturales más comunes son lino, cáñamo, fibra de coco, palma, celulosa, sisal, kenaf, bambú, yute, paja de trigo y fibras de madera. Sin embargo, algunos inconvenientes de las fibras naturales (es decir, más polares e hidrófilas) provocan una mala compatibilidad entre las fibras naturales y la matriz polimérica.

Los polímeros sintéticos que se utilizan como matriz para fibras naturales incluyen termoplásticos y termoestables, sin embargo, durante las últimas décadas, estas matrices utilizadas se desplazan de termoestables a termoplásticos.

La industria del automóvil se ha visto instigada a desarrollar nuevos materiales utilizando estas cargas económicas debido a una nueva legislación europea implementada en 2006 que exige que para 2015 el 85 % del material del automóvil debe reciclarse o reutilizarse. El principal beneficio de estos materiales es la disminución del CO₂ producido debido al origen de estos materiales y su baja densidad y peso ligero. La reducción de peso en el sector de la automoción disminuye el consumo de gasolina.

Sin embargo, se deben superar varias limitaciones para aprovechar todo el potencial de las fibras naturales. En primer lugar, el tratamiento de la superficie de la fibra debe estar bien desarrollado e implementado. En segundo lugar, las propiedades de los materiales compuestos dependen en gran medida del contenido de fibra, tipo de matriz y composición de material compuesto. La calidad de la interfaz de la matriz de fibra debe mejorarse para obtener una composición termoplástica optimizada con una compatibilización perfecta entre las fibras naturales y la matriz polimérica.

Asimismo, estos plásticos reforzados con fibras naturales tienen algunos inconvenientes, por ejemplo, la mayoría de los artículos se utilizan como piezas de estructura fuera de pantalla en piezas interiores debido a su mal acabado superficial.

Para mejorar la compatibilidad de las fibras naturales con el polímero sintético, se han descrito diversas modificaciones, p. ej. tratamiento alcalino, tratamiento con agua caliente, tratamiento con silano o tratamiento con agua salada. Esos tratamientos pueden influir en las propiedades generales del polímero reforzado, incluidos el módulo y la resistencia a la tracción, y las propiedades de flexión.

Como se ha citado anteriormente, los plásticos reforzados con fibras naturales se utilizan en numerosas aplicaciones, es decir, la industria automotriz. En el pasado, los componentes (materiales compuestos/plásticos/artículos/piezas) se producían mediante moldeo por compresión debido a limitaciones técnicas en el procesamiento. Solo recientemente ha sido posible producir materiales plásticos en forma de gránulos que podrían procesarse mediante tecnología de moldeo por inyección donde el polipropileno (PP) es el material de matriz más utilizado.

En este contexto, los termoplásticos fibra natural: materiales compuestos de resina sintética basados en homopolímeros de polipropileno (PP) o polietileno (PE) se han desarrollado en los últimos años para aplicaciones de moldeo por inyección debido al entorno ecológico y al diseño liviano, como se divulga en la solicitud de patente europea EP-A-2881249, la solicitud de patente alemana DE-A-102012005127 y las solicitudes de patente internacional WO-A-00/63285 y WO-A-2009/017387. Sin embargo, se han identificado algunos inconvenientes en esas soluciones técnicas, que se pueden asociar a un proceso de inyección complejo, bajas propiedades mecánicas y mal acabado superficial para satisfacer los requisitos de las empresas.

El uso de termoplásticos amorfos reforzados con fibra natural, en particular copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), es limitado.

La solicitud de patente china CN-A-102464850 se refiere a composiciones de copolímero de anhídrido maleico de estireno reforzado con fibras naturales y se ocupa de la mala compatibilidad de las fibras naturales. Se divulga una

composición general que comprende 10-50 % en peso de copolímero de estireno-anhídrido maleico, 10-40 % en peso de elastómero de caucho, 5-25 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo, 5-40 % en peso de fibras naturales, y 0,1-1,5 % en peso de coadyuvantes de procesamiento seleccionados de lubricantes, antioxidantes, agentes de desmoldeo o agentes colorantes, en donde el peso molecular del copolímero de estireno anhídrido maleico es 20.000-300.000, el elastómero de caucho es ABS (terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrilo), entre otros, y se seleccionan fibras naturales de sisal, ramio, lino, cáñamo, yute o bambú.

La solicitud de patente china CN-A-103788566 se refiere a una imitación plástica de la madera, que comprende los siguientes componentes: 100 partes de ABS o ácido poliláctico (PLA), de 5 a 70 partes de harina de madera y de 0,5 a 3 de un agente de acoplamiento de titanato. El proceso de elaboración incluye el tratamiento de la harina de madera con el agente de acoplamiento antes del mezclado con el polímero termoplástico. Esta composición y proceso son adecuados para preparar objetos que muestran una textura similar a la madera con rugosidad superficial, pero no para superficies lisas.

La solicitud de patente japonesa JP-A-H09143378 se refiere a una composición de resina termoplástica, que comprende del 10 al 98 % en peso de resina termoplástica y del 2 al 90 % en peso de harina de madera que tiene un contenido de lignina del 25 % en peso o inferior. La composición incluye también un polímero gomoso, y puede incluir también un agente de acoplamiento y aditivos, tales como un retardante de llama, un lubricante, un plastificante, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, agentes espumantes, aceites de silicona y aditivos tales como agente de resistencia a la luz (intemperie).

La solicitud de patente japonesa JP-A-2006/233111 se refiere a una composición de resina de estireno, que se puede extruir fácilmente para obtener un patrón de grano en el objeto extruido. En el Ejemplo I-5 se divulga una composición que comprende 30 partes de ABS, 50 partes de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), 20 partes de copolímero de acrilato de butilo SAN, 1 parte de EBS, 1 parte de estearato de calcio, 1 parte de estearato de magnesio, 3 partes de cera PE, 1 parte de cera PE oxidada, 15 partes de talco, 5 partes de harina de madera y dióxido de titanio, entre otros pigmentos.

La solicitud de patente internacional WO-A-2013/122649 divulga un polímero compuesto derivado del procesamiento por fusión de una matriz polimérica termoplástica (45-85 % en peso) con fibra de pasta de madera (10-50 % en peso), preferentemente fibra de pasta de madera química blanqueada, que tiene un brillo de al menos 20. Se divulga que en el caso de usar polímeros no polares, tales como olefinas, se utiliza como compatibilizador, normalmente copolímeros de injerto tales como polipropileno con anhídrido maleico o polietileno con anhídrido maleico. Para resolver los problemas asociados con la distribución uniforme de fibras de pasta de celulosa en la matriz polimérica, las fibras se añaden al polímero en un proceso de operación de dos etapas.

La solicitud de patente china CN-A-102924940 divulga un material compuesto de madera plástica antienviejecimiento preparado en masa con las siguientes materias primas: 20 %-35 % de plásticos, 20 %-70 % de fibras de madera natural, 5 %-45 % de un retardante de fuego, 1 %-10 % de un compatibilizador, 0,1 %-3 % de un lubricante, 0,5 %-3 % de un plastificante, 0,1 %-2 % de un material de carga antienviejecimiento y 0,5 %-3 % de un agente colorante. No se refiere al problema planteado por la distribución no uniforme de fibras de madera natural en la matriz polimérica.

La solicitud de patente china CN-A-104194125 divulga material magnético de madera y plástico, que comprende los siguientes ingredientes en partes en peso: 0,1-20 partes de polvo magnético de tierras raras, 0,5-5 partes de pigmento, 10-70 partes de fibras de madera, 20-85 partes de plástico, 2-5 partes de lubricante y 1-5 partes de compatibilizador. No se refiere al problema planteado por la distribución no uniforme de fibras de madera natural en la matriz polimérica.

Aunque se han desarrollado diferentes tecnologías para obtener artículos con una apariencia mejorada, este objetivo no siempre se alcanza utilizando una sola etapa de procesamiento utilizando composiciones termoplásticas reforzadas con fibras naturales, mucho menos para producir un polímero reforzado capaz de producir un artículo coloreado con buena apariencia superficial en una sola etapa.

Existe, por tanto, la necesidad de proporcionar una composición termoplástica, que supere los problemas de las soluciones técnicas de la técnica anterior, que se prepare por un proceso más simple, que muestre propiedades mecánicas y térmicas equilibradas y que sea adecuada para la extrusión, inyección y moldeo por compresión, así como aplicaciones de impresión 3D, incluyendo artículos que requieren una excelente apariencia superficial.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es una composición termoplástica.

También es objeto de la presente invención un artículo moldeado preparado a partir de esa composición termoplástica.

También es objeto de la presente invención el uso de la composición termoplástica en moldeo por extrusión, inyección, compresión e impresión 3D.

Breve descripción de los dibujos**Figura 1**

La Figura 1 ilustra la apariencia superficial de la composición termoplástica de la invención preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 en comparación con la apariencia superficial de la composición termoplástica preparada de acuerdo con el ejemplo comparativo, que no contiene dióxido de titanio.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es una composición termoplástica que comprende:

- 1) un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS),
- 2) fibras naturales,
- 3) un polímero compatibilizante, y
- 4) coadyuvantes de procesamiento que comprenden un lubricante y dióxido de titanio, en donde la cantidad de dióxido de titanio está comprendida entre el 1 y el 10 % en peso,

en donde el polímero ABS comprende al menos un polímero ABS injertado, con una temperatura de transición vítrea $T_g < 0$ °C, y al menos un copolímero sin caucho, en donde el compatibilizador es un copolímero de estireno y anhídrido maleico o un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida.

En la descripción, los componentes de la composición termoplástica se denominan como se muestra en la Tabla I:

TABLA I

Componente	Definición
A	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)
B	Fibras naturales
C	Polímero compatibilizante
D	Lubricante
E	Dióxido de titanio

Los autores de la presente invención han desarrollado una composición termoplástica que muestra una relación optimizada de resistencia al impacto/capacidad de fluidez, que se obtiene por un proceso simple, fácil de implementar industrialmente. La composición muestra propiedades mecánicas y térmicas bien equilibradas, es respetuoso con el medio ambiente y se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones, tales como procesos de moldeo por extrusión, inyección, compresión e impresión 3D. Sorprendentemente, los artículos moldeados obtenidos a partir de la composición termoplástica muestran una distribución uniforme de la fibra natural y una elegante apariencia superficial.

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas en singulares "un" y "uno/una" incluyen la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En la presente descripción, las partes especificadas son siempre partes en peso y los valores de % especificados son siempre % en peso, a menos que se indique lo contrario. La suma de los porcentajes de los componentes en la composición termoplástica de la invención es 100 % en peso. En el contexto de la presente invención los porcentajes tienen ± 10 % de margen. En el contexto de la presente invención, el término "aproximadamente" significa ± 10 %.

Polímero de ABS

La composición termoplástica de la invención comprende un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) (Componente A).

El polímero ABS es un polímero bien conocido que comprende acrilonitrilo, butadieno y estireno como monómeros. En la presente invención, la expresión ABS se utiliza en sentido genérico e incluye equivalentes conocidos de acrilonitrilo, tales como metacrilonitrilo y propacrilonitrilo, entre otras; para butadieno, tal como isopreno y cloropreno, entre otros, y para estireno tal como α -metilestireno y haloestireno, entre otros.

El componente A comprende al menos un polímero ABS injertado, con una temperatura de transición vítrea $T_g < 0$ °C, (Componente A1) y al menos un copolímero sin caucho (Componente A2).

Las cantidades de los componentes A1 y opcionalmente A2 se dan en % en peso. En general, en la composición termoplástica de la invención, la cantidad de polímero ABS está comprendida entre 40 y 90 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % en peso y, más preferentemente, del 60 al 75 % en peso.

En la composición termoplástica de la invención, el contenido de polímero ABS injertado está generalmente

comprendido entre el 15 y el 70 % en peso, preferentemente entre el 18 y el 50 % en peso y, más preferentemente, entre el 20 y el 35 % en peso; y el contenido de polímero sin caucho, si está presente, está comprendido entre el 25 y el 65 % en peso, preferentemente entre el 30 y el 60 % en peso y, más preferentemente, entre el 35 y el 50 % en peso.

5 La determinación del peso molecular promedio M_w del componente A2 se lleva a cabo utilizando métodos convencionales bien conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC), con tetrahidrofurano como disolvente, poliestireno como polímero convencional y detección por índice de refracción.

10 *Polímero ABS injertado*

El polímero ABS injertado puede obtenerse mediante polimerización en masa o mediante polimerización en emulsión. Preferentemente se obtiene por polimerización en emulsión. Se divulgan métodos para preparar polímero ABS injertado mediante polimerización en emulsión, por ejemplo, en los documentos EP-A-0436381 y EP-A-0522710. Se divulgan métodos para preparar polímero ABS injertado mediante polimerización en masa, por ejemplo, en el documento EP-A-0810242.

20 En una realización preferida, el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en masa que contiene al menos 50 partes de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de 3 a 50 partes de un polímero de butadieno. Preferentemente, un polímero de butadieno que contiene un diámetro medio de partícula d_{50} de 100 a 10000 nm, preferentemente de 200 a 5.000 nm, más preferentemente de 400 a 2.000 nm. En una realización preferida, el contenido de caucho de butadieno está comprendido entre el 3 y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 30 % en peso y, lo más preferentemente, entre el 6 y el 25 % en peso.

30 En una realización preferida, el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en emulsión que contiene al menos 25 partes de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de no más de 75 partes de un polímero de butadieno. Preferentemente, un polímero de butadieno mono-, bi-, tri- o multimodal que contenga poblaciones de partículas que presenten un diámetro medio de partícula d_{50} de 50 a 600 nm con un caucho de butadieno que contenga del 35 al 97 (% en peso)⁻¹ del contenido de gel determinado utilizando, por ejemplo, dispositivos de RMN en el dominio del tiempo, tal como Minispec mq20 NMR - Polymer Research System (Bruker).

35 En una realización preferida, el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en emulsión que contiene al menos 40 partes, preferentemente de 40 a 48, más preferentemente de 42 a 48, de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de al menos 50 partes, preferentemente de 52 a 60, más preferentemente de 52 a 58, de un polímero de butadieno. Preferentemente un polímero de butadieno mono-, bi-, tri- o multimodal que contiene poblaciones de partículas que muestran un diámetro de partícula promedio d_{50} seleccionado de 50 a 200 nm, preferentemente de 65 nm a 150 nm, más preferentemente de 120 a 130 nm; de 220 a 340 nm, preferentemente de 240 nm a 320 nm, más preferentemente de 260 a 300; y de 340 nm a 480 nm, preferentemente de 350 nm a 450 nm, más preferentemente de 360 a 420. En una realización preferida, el caucho de butadieno contiene 35 a 97 (% en peso)⁻¹ del contenido de gel.

45 En otra realización, el ABS injertado es un polímero en donde el estireno se reemplaza total o parcialmente por α -metilestireno, anhídrido maleico, metacrilato de metilo o *N*-fenil maleimida.

50 En otra realización, el ABS injertado es un polímero, que además comprende pequeñas cantidades, del 1 % en peso al 10 % en peso, de ésteres de alquilo C₂-C₈ de (met)acrilato lineal o ramificado, tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Los ABS injertados están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de las empresas ELIX Polymers y Korea Kumho Petrochemical: Polímero ABS injertado producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno comprendido entre el 51 y el 54 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 1521 (ELIX Polymers); Polímero ABS injertado producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno comprendido entre el 54 y el 58 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 1581 (ELIX Polymers); Polímero ABS injertado monomodal producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno comprendido entre el 50 y el 60 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial KUMHO® HR181 (Korea Kumho Petrochemical); El ABS injertado producido por polimerización en masa está disponible en el mercado con el nombre comercial MAGNUM® 3504 (Trinseo).

Copolímero sin caucho

65 El copolímero sin caucho generalmente está compuesto de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente de 90:10 a 60:40 y, más preferentemente, de 90:10 a 70:30, pudiendo el estireno estar

sustituido total o parcialmente por α -metilestireno, anhídrido maleico o *N*-fenilmaleimida. Preferentemente, el copolímero sin caucho comprende estireno y acrilonitrilo como monómeros, más preferentemente en una proporción de 70:30 a 80:20, y aún más preferentemente 73:27.

- 5 En una realización preferida, el componente sin caucho forma una fase dura con una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 20 °C.

En una realización preferida, el copolímero sin caucho tiene un peso molecular comprendido entre 20.000 y 300.000 Da; preferentemente de 100.000 a 200.000 Da; y, más preferentemente, de 100.000 a 145.000 Da.

- 10 Los polímeros sin caucho están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de la empresa ELIX Polymers: Polímero SAN que muestra un peso molecular de aproximadamente 105.000 Da, en donde la proporción estireno:acrilonitrilo es 73:27, disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 230G (ELIX Polymers); SAN peso molecular de aproximadamente 140.000, en donde estireno: acrilonitrilo = 73:27, disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 260G (ELIX Polymers); SAN peso molecular de aproximadamente 165.000, en donde estireno: acrilonitrilo = 73:27, disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 280G (ELIX Polymers).

Fibras naturales

- 20 La composición termoplástica de la invención comprende fibras naturales (Componente B)

Las fibras naturales se seleccionan de lino, cáñamo, palma, celulosa, sisal, kenaf, bambú, yute, sisal, paja de trigo, fibras de madera y mezclas de las mismas.

- 25 Preferentemente, las fibras naturales son fibras naturales basadas en celulosa o fibras de madera, más preferentemente fibras de madera; aún más preferentemente fibras de madera refinadas; incluso más preferentemente fibras de madera tratadas termomecánicamente.

- 30 En una realización preferida, una fracción importante de las fibras naturales tiene una relación de aspecto de al menos 10:1, más preferentemente de al menos 20:1 e incluso más preferentemente de al menos 25:1.

En una realización preferida, un mínimo del 98 % en peso de las fibras naturales muestra una longitud promedio de $>200 \mu\text{m}$ y un contenido máximo de humedad del 7 %.

- 35 Las fibras de madera tratadas termomecánicamente se pueden obtener como se divulga en las solicitudes de patente internacional WO-A-2006/001717 o WO-A-2011/002314. También se pueden adquirir en el mercado con la marca comercial Woodforce® Natural FAST y Woodforce® Natural Standard en color natural, o en color negro como Woodforce® Black FAST y Woodforce® Black Standard (Sonae Industria).

- 40 En general, la cantidad de fibras naturales en la composición termoplástica es inferior al 40 % en peso, preferentemente está comprendida entre el 5 y el 37 % en peso, más preferentemente entre el 10 y el 35 % en peso, más preferentemente entre el 15 y el 33 % en peso y, lo más preferentemente, entre el 18 y el 30 % en peso.

Polímero compatibilizante

- 45 La composición termoplástica de la invención incluye un polímero compatibilizante (Componente C), que es un copolímero de estireno y anhídrido maleico (SMA) o un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida (SMI); aún más preferentemente es un copolímero de estireno y anhídrido maleico (SMA).

- 50 En general, el peso molecular del copolímero de estireno y anhídrido maleico (SMA) es de 20.000-300.000 Da, en donde el contenido de MAH está por debajo del 50 % en peso; preferentemente es de 50.000-180.000 Da con un contenido de MAH preferentemente del 15 % en peso al 35 % en peso.

- 55 En general, el peso molecular del copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida (SMI) es de 20.000-300.000 Da, en donde el contenido de MAH está por debajo del 30 % en peso y el contenido de *N*-PMI está por debajo del 55 % en peso; preferentemente un peso molecular de 90.000-200.000 Da con un contenido de MAH preferentemente del 1 % en peso al 25 % en peso y un contenido de *N*-PMI preferentemente del 10 % en peso al 55 % en peso y, más preferentemente del 10 % en peso al 35 % en peso.

- 60 Los compatibilizadores poliméricos están disponibles en el mercado. Los compatibilizadores adecuados son, por ejemplo, polímero SMA que muestra un peso molecular de aproximadamente 110.000, contenido de MAH del 23 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® SZ23110 (Polyscope Polymers), polímero SMA que muestra un peso molecular de aproximadamente 120.000, contenido de MAH del 26 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® SZ26120 (Polyscope Polymers), polímero SMI que muestra un peso molecular de aproximadamente 145.000, contenido de MAH del 10 % en peso, contenido de *N*-PMI del 18 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® IZ1018M (Polyscope Polymers), polímero SMI que muestra

un peso molecular de aproximadamente 150.000, contenido de MAH del 7 % en peso, contenido de N-PMI del 21 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® 0721M (Polyscope Polymers).

5 En general, la cantidad de polímero compatibilizante en la composición termoplástica es del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso y, más preferentemente, del 2 al 5 % en peso.

Coadyuvantes de procesamiento

10 La composición termoplástica de la invención comprende un lubricante (Componente D) y dióxido de titanio (Componente E) como coadyuvantes de procesamiento.

15 El lubricante incluye estearatos, aceites de parafina, ceras de polietileno, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, amidas de ácido esteárico, etilendiamina, glicerol y mezclas de los mismos; preferentemente, es etilen bis estearamida (EBS), tetraestearato de pentaeritritol (PETS), aceites de parafina, ácido esteárico, monoestearato de glicerol, estearato de estearilo, estearato de butilo, ceras de polietileno o mezclas de los mismos; más preferentemente es etilen bis estearamida (EBS).

20 En una realización preferida, el coadyuvante tecnológico consiste en un lubricante y dióxido de titanio. En una realización más preferida, el coadyuvante de procesamiento consiste en una combinación de etilen bis estearamida (EBS) y dióxido de titanio.

En general, la cantidad de lubricante en la composición termoplástica es del 1 al 5 % en peso, preferentemente está comprendida entre el 1,5 y el 3,5 % en peso y, más preferentemente, entre 1,8 y 2,5 % en peso.

25 La cantidad de dióxido de titanio en la composición termoplástica de la invención está comprendida entre 1 y 10 % en peso, preferentemente entre el 1,5 y el 7 % en peso, más preferentemente entre el 2 y el 5 % en peso.

30 Como se muestra en el Ejemplo Comparativo, el uso de las composiciones de moldeo de la técnica anterior que no incluyen una cantidad específica de dióxido de titanio produce piezas moldeadas con malos acabados superficiales, en particular, líneas de flujo descritas como marcas visibles en las superficies de los artículos moldeados que indican la dirección del flujo de la masa fundida en el molde y apariencias superficiales onduladas causadas por un flujo inadecuado de la masa fundida en el molde debido a la diferencia inevitable entre el flujo de masa fundida del material compuesto. El uso de una cantidad específica de dióxido de titanio en la composición termoplástica de la invención logra sorprendentemente la distribución uniforme de las fibras naturales en la matriz polimérica y evita la formación de marcas de flujo mejorando la apariencia superficial de los artículos, evitando tratamientos superficiales adicionales del objeto.

40 La coloración de las composiciones termoplásticas se está utilizando para el diseño de artículos ya que tiene excelentes propiedades de color. En este contexto, el uso de pigmento de dióxido de titanio produjo también un excelente termoplástico reforzado con fibra natural a base de matriz precoloreada con un tono de color muy profundo. Esta base de matriz precoloreada se puede usar con otros pigmentos o tintes para el desarrollo de nuevos colores, incluso no solo para un solo tono de color, para obtener un buen acabado superficial estético de piezas moldeadas en composiciones termoplásticas ABS reforzadas con fibras naturales, en una sola fase.

45 Aditivos

50 Los aditivos necesarios o ventajosos, por ejemplo, antioxidantes, agentes de desmoldeo, pigmentos, estabilizadores de luz visible, estabilizadores de UV, agentes de soplado, aditivos espumantes, agentes antiestáticos, agentes antibloqueo, termoestabilizantes, modificadores de impacto, plastificantes, biocidas, retardantes de llama, adherentes, colorantes, pigmentos, cargas minerales y mezclas de los mismos, se pueden añadir a las composiciones termoplásticas durante su preparación, su posterior procesamiento, elaboración y formación final.

55 En una realización preferida, la composición termoplástica comprende antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de desmoldeo, colorantes, pigmentos, cargas minerales, estabilizadores de luz visible y UV, y mezclas de los mismos.

Dichos antioxidantes incluyen, por ejemplo, antioxidantes basados en fósforo (es decir, fosfitos), antioxidantes basados en fenol, tioésteres y secuestrantes de antioxidante fenólicos impedidos.

60 Dichos agentes antiestáticos incluyen, por ejemplo, compuestos catiónicos (sales cuaternarias de amonio, fosfonio o sulfonio), compuestos aniónicos (alquilsulfonatos, alquil sulfatos, alquil fosfatos, carboxilatos en forma de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos), compuestos no iónicos (ésteres de polietilenglicol, éteres de polietilenglicol, ésteres de ácidos grasos, aminas grasas etoxiladas) y derivados de polioles; preferentemente son compuestos no iónicos, más preferentemente se seleccionan de ésteres de polietilenglicol, éteres de polietilenglicol, ésteres de ácidos grasos, éteres de polialquilenos, aminas grasas etoxiladas y derivados de polioles y, aún más preferentemente, son éteres de polietileno.

Dichos estabilizadores de UV incluyen, por ejemplo, benzotriazoles y estabilizador de luz de amina impedida (HALS).

Dichos agentes de desmoldeo incluyen, por ejemplo, agentes de liberación de estearato de magnesio basados en silicona, estearatos de calcio, estearato de zinc y óxidos de magnesio; preferentemente son estearatos de magnesio, óxidos de magnesio, agentes de liberación basados en silicona o mezclas de los mismos, más preferentemente son agentes de liberación basados en silicona, estearato de magnesio, o mezclas de los mismos, y aún más preferentemente son una combinación de estearato de magnesio y un agente de liberación basado en silicona.

Esos aditivos son bien conocidos por los expertos y están disponibles en el mercado. Los estabilizadores de luz y los antioxidantes se ofrecen, por ejemplo, con los nombres comerciales IRGANOX®, IRGAFOS®, TINUVIN® (BASF). Los agentes de liberación están disponibles, por ejemplo, con los nombres comerciales KEMILUB® (UNDESA) y WACKER® AK (Wacker).

La composición termoplástica de la invención puede incluir otros colorantes, pigmentos y cargas minerales para la obtención de artículos coloreados. Esta puede incluir, por ejemplo, negro de carbono, carbonato de calcio, óxidos de hierro, o mezclas de los mismos. En general, la cantidad de colorante o pigmentos está comprendida entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 4 % en peso y, más preferentemente, entre el 1 y el 3 % en peso.

Proceso para preparar la composición termoplástica

El proceso de preparación de la composición termoplástica de la invención es sencillo y puede llevarse a cabo en equipos industriales convencionales, tales como una máquina de tornillo para granulación por extrusión. Por ejemplo, ese proceso puede incluir, por ejemplo, la mezcla de los componentes en una mezcladora de alta velocidad durante un período de tiempo suficiente para obtener una distribución homogénea, p. ej. 1-10 minutos, luego la mezcla se alimenta en una máquina de tornillo a una velocidad entre 100 y 400 rpm, manteniendo la temperatura de fusión por debajo de unos 200 °C para evitar la degradación de la fibra. La etapa de preparación se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 170 y 210 °C.

Procesamiento de la composición termoplástica

El procesamiento de la composición termoplástica se puede llevar a cabo utilizando equipos de procesamiento convencionales e incluye, por ejemplo, procesamiento mediante moldeo por inyección, extrusión de láminas con posterior termoformado, calandrado e impresión 3D.

El proceso de inyección que usa la composición termoplástica de la invención puede alcanzar una temperatura de aproximadamente 220 °C usando alta velocidad y presión. En estas circunstancias, no se muestra degradación del producto.

También forma parte del objeto de la presente invención un artículo moldeado preparado a partir de la composición termoplástica de la invención.

También forma parte del objeto de la presente invención el uso de la composición termoplástica de la invención en moldeo por extrusión, inyección, compresión e impresión 3D. La composición termoplástica de la invención presenta las siguientes ventajas.

Tiene propiedades mecánicas y térmicas bien equilibradas, como se muestra en el Ejemplo 10, que brindan capacidad para ser procesados y utilizados en una amplia gama de aplicaciones. Este equilibrio entre alta rigidez y resistencia al calor con una relación optimizada de resistencia al impacto/capacidad de flujo lo hace adecuado para su uso en diferentes métodos de procesamiento, tales como extrusión e inyección.

Sorprendentemente, los artículos obtenidos a partir de la composición termoplástica en un proceso de una sola etapa muestran una mayor homogeneidad de la distribución de la fibra dando mejores prestaciones técnicas en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas y el uso de una cantidad específica de dióxido de titanio permitió una mejora de la apariencia superficial en comparación con otros compuestos reforzados con fibras naturales. La mejora de la apariencia superficial extiende su aplicación a objetos que quedan visibles en el uso final, sin necesidad de ningún otro tratamiento superficial.

El uso de fibras naturales en composiciones termoplásticas está ganando preferencia sobre las fibras de vidrio y la carga de carbono debido a sus características de bajo coste y bajo peso.

La composición termoplástica es adecuada para usarse en aplicaciones de moldeo por inyección; adicionalmente, se puede utilizar en moldes complejos e incluso para piezas de paredes delgadas.

La composición termoplástica de la invención es adecuada para su uso en aplicaciones de impresión 3-D con distribución homogénea de la fibra natural sobre todo el polímero y obteniendo artículos con excelente apariencia superficial como se muestra en la Figura 1.

La composición termoplástica es apta para incorporar diferentes pigmentos con el fin de obtener un artículo coloreado con un excelente acabado superficial sin necesidad de ningún tratamiento superficial adicional.

A continuación, se proporcionan varios ejemplos de la invención con fines ilustrativos.

5

Ejemplos

Ejemplos 1-8 y Ejemplos Comparativo: Composiciones termoplásticas ABS

10 Los componentes listados en la Tabla 1 se premezclaron a alta velocidad en una turbo-mezcladora durante 5 minutos y luego se pusieron en una máquina de doble tornillo, a 400 rpm de velocidad de rotación de 400 rpm y a una temperatura de 200 °C, para obtener la composición termoplástica mediante granulación por extrusión. Las cantidades de la tabla se expresan en partes en peso:

15

TABLA 1

Componente de Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	Comp.
A.1.1-1	27,84		27,84	27,84	27,84	27,84	25,73		23,91
A.1.1-2		26,00							
A.1.1-3								23,34	
A.2	42,44	44,76	42,44	42,44	42,44	40,44	38,80	46,94	50,81
B-1	22,02	22,02	22,02	22,02	22,02	22,02	22,00		
B-2								22,02	22,02
C-1	3	3				5	7,97	3	3
C-2			3						
C-3				3					
C-4					3				
D	2	1,65	2	2	2	2	2	2	2
E	2,22	1,42	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	2,22	0
Otros aditivos	0,48	1,15	0,48	0,48	0,48	0,48	1,28	0,48	0,48

Los siguientes componentes se utilizaron en los ejemplos 1-8 anteriores:

- Componente A.1.1-1 = Polímero ABS injertado producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno entre el 51-54 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 1521 (ELIX Polymers).
- Componente A.1.1-2 = Polímero ABS injertado producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno entre el 54-58 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 1581 (ELIX Polymers).
- Componente A.1.1-3 = Polímero ABS injertado monomodal producido por polimerización en emulsión con un contenido de butadieno entre el 50-60 % en peso disponible en el mercado con el nombre comercial KUMHO® HR181 (Korea Kumho Petrochemical).
- Componente A.2: Polímero SAN que muestra un peso molecular de 105.000, en donde la proporción estireno:acrilonitrilo es 73:27, disponible en el mercado con el nombre comercial ELIX 230G (ELIX Polymers).
- Componente B-1: Fibras de madera tratadas termomecánicamente, disponibles en el mercado con el nombre comercial Woodforce® Natural FAST (Sonae Industria).
- Componente B-2: Fibras de madera tratadas termomecánicamente, disponibles en el mercado con el nombre comercial Woodforce® Black FAST (Sonae Industria).
- Componente C-1 = polímero SMA que muestra un peso molecular de 110.000, contenido de MAH del 23 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® SZ23110 (Polyscope Polymers).
- Componente C-2 = polímero SMA que muestra un peso molecular de 120.000, contenido de MAH del 26 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® SZ26120 (Polyscope Polymers).
- Componente C-3: Polímero SMI que muestra un peso molecular de 145.000, contenido de MAH del 10 % en peso, contenido de N-PMI del 18 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® IZ1018M (Polyscope Polymers).
- Componente C-4: Polímero SMI que muestra un peso molecular de 150.000, contenido de MAH del 7 % en peso, contenido de N-PMI del 21 % en peso, disponible en el mercado con el nombre comercial XIRAN® 0721M (Polyscope Polymers).
- Componente D: etilen bis estearamida (EBS).
- Componente E: Dióxido de titanio, disponible en el mercado con el nombre comercial TRONOX® CR-470 (Tronox).
- Otros aditivos: antioxidantes, agentes de liberación, estabilizadores de UV, que son bien conocidos ya por parte los expertos.

45

El Ejemplo Comparativo se ha preparado de acuerdo con un proceso análogo al de los Ejemplos 1 a 8, pero no incluye el componente E.

50

ES 2 913 461 T3

Ejemplo 9: Ensayo mecánico de composiciones termoplásticas ABS

Las composiciones termoplásticas de acuerdo con los Ejemplos 1-8 se ensayaron realizando los siguientes ensayos:

- Ensayo de resistencia a la tracción: de conformidad con el ensayo normalizado ISO 527-1,-2, velocidad de tracción de 50 mm/min. Unidades: MPa.
 - 5 • Resistencia al impacto con muescas Izod: de acuerdo con el ensayo normalizado ISO 180. Unidades: KJ/m².
 - Vicat B120: de acuerdo con el ensayo normalizado ISO 306; 120 °C/h. Unidades: °C.
 - Tasa de volumen de fusión (MVR): de acuerdo con el ensayo normalizado ISO 1133-1; 220 °C, 10 kg. Unidades: cm³/10'
- 10 En la Tabla 2, se muestran las propiedades mecánicas de las composiciones termoplásticas de los Ejemplos 1-9:

TABLA 2

Parámetro de Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	Comp.
Resistencia a la tracción	51,42	47,05	49,08	49,03	48,43	50,20	52,19	46,90	50,7
Impacto IZOD	6,5	3,7	3,8	3,6	4	3,7	3,7	3,6	4,2
VICAT B120	100,4	-	103,8	103,3	102,0	103,3	105,8	101,9	97,4
MVR	7,08	7,35	9,47	8,51	5,03	5,79	5,96	10,2	-

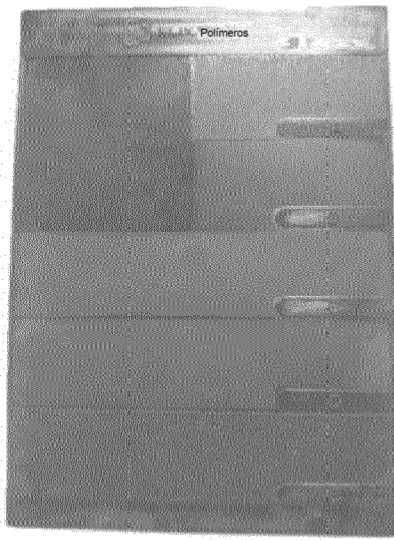
- 15 Las composiciones termoplásticas de los Ejemplos 1 a 8 mostraron un buen equilibrio entre tenacidad (impacto con muesca Izod > 3,5 MPa) y fluidez (MVR, 220 °C, 10 kg, cm³/10'=>5) y resistencia a la tracción (aproximadamente 50 MPa) con rigidez y propiedades térmicas (punto de reblandecimiento, Vicat B120 > 100 °C). Estas composiciones de materiales son adecuadas para procesos de moldeo por inyección y extrusión.

- 20 Cuando estas composiciones termoplásticas fueron extruidas/inyectadas, las piezas moldeadas mostraron una excelente apariencia superficial como se muestra en la Figura 1, donde se inyectaron la composición del Ejemplo 2 (A) y la composición del Ejemplo Comparativo (B). Se puede apreciar que la primera presenta un excelente acabado superficial, mientras que la segunda muestra marcas distribuidas por toda la superficie.

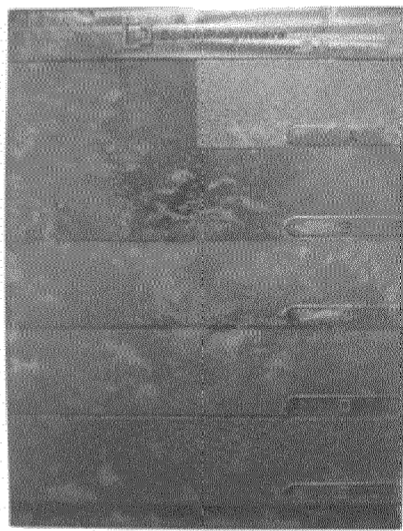
REIVINDICACIONES

1. Composición termoplástica que comprende:
- 5 1) un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS),
 2) fibras naturales,
 3) un polímero compatibilizante, y
 4) coadyuvantes de procesamiento que comprenden un lubricante y dióxido de titanio,
- 10 en donde la cantidad de dióxido de titanio está comprendida entre el 1 y el 10 % en peso, en donde el polímero ABS comprende al menos un polímero ABS injertado, con una temperatura de transición vítrea $T_g < 0$ °C, y al menos un copolímero sin caucho, en donde el compatibilizador es un copolímero de estireno y anhídrido maleico o un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida.
- 15 2. Composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de polímero ABS está comprendida entre el 40 y el 90 % en peso.
3. Composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en masa que contiene al menos 50 partes de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de 3 a 50 partes de un polímero de butadieno.
- 20 4. Composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en emulsión que contiene al menos 25 partes de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de no más de 75 partes de un polímero de butadieno.
- 25 5. Composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el ABS injertado se puede obtener mediante un proceso de polimerización en emulsión que contiene al menos 40 partes de un compuesto vinilaromático injertado y un compuesto de cianuro de vinilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente estireno y acrilonitrilo, en presencia de al menos 50 partes de un polímero de butadieno.
- 30 6. Composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero sin caucho está compuesto de estireno y acrilonitrilo en una proporción en peso de 90:10 a 50:50.
- 35 7. Composición termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las fibras naturales son fibras naturales basadas en celulosa o fibras de madera.
8. Composición termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el lubricante se selecciona del grupo que consiste en estearatos, aceites de parafina, ceras de polietileno, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, amidas de ácido esteárico, etilendiamina, glicerol y mezclas de los mismos.
- 40 9. Composición termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde esta comprende, además, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de desmoldeo, colorantes, pigmentos, cargas minerales, estabilizadores de luz visible y UV, y mezclas de los mismos.
- 45 10. Un artículo moldeado preparado a partir de la composición termoplástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 11. Uso de la composición termoplástica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en moldeo por extrusión, inyección, compresión e impresión 3D.

Figura 1



A



B