



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 449**

51 Int. Cl.:  
**C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 55/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **97120061 .3**  
86 Fecha de presentación : **17.11.1997**  
87 Número de publicación de la solicitud: **0845497**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.1998**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas mejoradas de tipo ABS.**

30 Prioridad: **28.11.1996 DE 196 49 249**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH  
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Eichenauer, Herbert**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

**ES 2 270 449 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).

# ES 2 270 449 T3

## DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo termoplásticas mejoradas de tipo ABS.

5 Las masas de moldeo de ABS se utilizan ya desde hace muchos años en grandes cantidades como resinas termoplásticas para la fabricación de piezas moldeadas de todo tipo. A este respecto, el espectro de propiedades de estas resinas va de relativamente frágil a altamente tenaz.

10 Un campo de utilización especial para masas de moldeo de ABS es la fabricación de piezas moldeadas con altas exigencias de tenacidad a acción de golpe, especialmente también a bajas temperaturas, así como la posibilidad de ajuste específico (graduaciones entre brillante y mate) del brillo superficial (por ejemplo en el sector automovilístico o para la fabricación de piezas de carcasas).

15 Los productos de ABS con altas tenacidades y brillo superficial relativamente alto pueden fabricarse usando ABS en emulsión habituales utilizando altas cantidades de caucho; sin embargo, esto conlleva desventajas para otras propiedades, por ejemplo el módulo elástico, resistencia a la deformación en caliente y la fluidez termoplástica.

20 Los productos de ABS con brillo superficial relativamente bajo se pueden alcanzar, por ejemplo, mediante polimerización según el procedimiento de polimerización en disolución o en masa; no obstante, según este procedimiento no se obtiene ningún producto con altas tenacidades a bajas temperaturas.

25 Mediante el mezclado de tipos de ABS en emulsión habituales con tipos de ABS en disolución o en masa pueden lograrse mejoras puntuales (compárese por ejemplo el documento US-PS4430478), pero mediante estos materiales no se cumplen las altas exigencias de tenacidad y fluidez con mantenimiento simultáneo del bajo brillo superficial característico de ABS en masa.

30 También se conoce mezclar polímeros de ABS fabricados mediante polimerización en masa con distintos polímeros de caucho de injerto fabricados mediante polimerización en emulsión con tamaño de partícula pequeño y grande (compárese, por ejemplo, los documentos US4430478, US4713420, EP190884, EP390781, EP436381 y la bibliografía allí citada), pero los productos resultantes no tienen tenacidad a baja temperatura mejorada.

35 Se descubrió que mediante la combinación de polímeros de injerto especiales fabricados mediante polimerización en emulsión con polímeros de ABS fabricados mediante polimerización en disolución, en masa o en suspensión se obtienen productos con valores de tenacidad excelentes, especialmente tenacidades muy altas a bajas temperaturas.

Objeto de la invención son masas de moldeo termoplásticas mejoradas de tipo ABS que contienen

40 I) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de una mezcla de un látex de polímero de butadieno (A) con un diámetro de partícula  $d_{50} \leq 320$  nm, preferiblemente de 260 a 310 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}-d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 30 a 100 nm, preferiblemente de 40 a 80 nm, y un contenido en gel  $\leq 70\%$  en peso, preferiblemente del 40 al 65% en peso, y un látex de polímero de butadieno (B) con un diámetro de partícula  $d_{50} \geq 370$  nm, preferiblemente de 380 a 450 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}-d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 50 a 500 nm, preferiblemente de 100 a 400 nm, y un contenido en gel  $\geq 70\%$  en peso, preferiblemente del 75 al 90% en peso, en la que los látex de polímero de butadieno contienen respectivamente copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y siendo la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a polímeros de butadieno utilizados de 25:75 a 70:30,

55 II) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en disolución, en masa o en suspensión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de un caucho, conteniendo el caucho copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y siendo la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a caucho utilizado de 50:50 a 97:3, preferiblemente 70:30 a 95:5, y dado el caso

60 III) al menos un copolímero sin caucho de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en el que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida.

En general, las masas de moldeo según la invención pueden contener

65 1 a 50 partes en peso, preferiblemente 2,5 a 45 partes en peso y con especial preferencia 5 a 40 partes en peso de I  
50 a 99 partes en peso, preferiblemente 55 a 97,5 partes en peso y con especial preferencia 60 a 95 partes en peso de II

## ES 2 270 449 T3

0 a 100 partes en peso, preferiblemente 0 a 80 partes en peso y con especial preferencia 0 a 60 partes en peso de III.

Además, las masas de moldeo según la invención pueden contener otras resinas termoplásticas sin caucho, no sintetizadas a partir de monómeros vinílicos.

Los otros materiales termoplásticos no sintetizados a partir de monómeros vinílicos pueden añadirse en cantidades de 0 a 500 partes en peso referido a 100 partes en peso de I + II + III.

En la polimerización de injerto para la fabricación del componente I) se utiliza una mezcla de al menos dos látex de polímero de butadieno, al menos una de cada tipo (A) y (B). La relación en peso (A):(B) es, referida a la proporción de sólido respectiva de los látex, preferiblemente de 90:10 a 10:90, con especial preferencia 60:40 a 30:70.

Los látex de polímero de butadieno (A) y (B) pueden fabricarse mediante polimerización en emulsión de butadieno. Esta polimerización es conocida y se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, página 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart. Como comonómeros pueden utilizarse hasta el 50% en peso (referido a la cantidad total de monómero utilizado para la fabricación de polímero de butadieno) de uno o varios monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno.

Ejemplos de tales monómeros son isopreno, cloropreno, acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-estirenos, acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno; preferiblemente se utiliza butadieno solo. También es posible fabricar en primer lugar un polímero de butadieno finamente dividido según procedimientos conocidos y aglomerarlo a continuación de manera conocida para ajustar el diámetro de partícula necesario.

Se han descrito técnicas relacionadas (compárense los documentos EP-PS0029613; EP-PS0007810; DD-PS144415; DE-AS1233131; DE-AS1258076; DE-OS2101650; US-PS1379391).

También puede trabajarse según la denominada técnica de polimerización por siembra, en la que en primer lugar se fabrica un polímero de butadieno finamente dividido y luego se polimeriza adicionalmente mediante conversión posterior con monómeros que contienen butadieno para dar partículas más grandes.

Fundamentalmente, los látex de polímero de butadieno (A) y (B) también pueden fabricarse mediante emulsión de polímeros de butadieno finamente divididos en medios acuosos (compárense la solicitud de patente japonesa 55125102).

El látex de polímero de butadieno (A) posee un diámetro medio de partícula  $d_{50} \leq 320$  nm, preferiblemente de 260 a 310 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 30 a 100 nm, preferiblemente de 40 a 80 nm, y un contenido en gel  $\leq 70\%$  en peso, preferiblemente del 40 al 65% en peso.

El látex de polímero de butadieno (B) posee un diámetro medio de partícula  $d_{50} \geq 370$  nm, preferiblemente de 380 a 450 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 50 a 500 nm, preferiblemente de 100 a 400 nm, y un contenido en gel  $\geq 70\%$  en peso, preferiblemente del 75 al 90% en peso.

El diámetro medio de partícula  $d_{50}$ , así como los valores de  $d_{10}$  y  $d_{90}$  pueden determinarse mediante mediciones en ultracentrífugas (compárense W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, página 782 a 796 (1972)), los valores indicados para el contenido en gel se refieren a la determinación según el procedimiento de la alambra en tolueno (compárense Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, página 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Los contenidos en gel de los látex de polímero de butadieno (A) y (B) pueden ajustarse de manera fundamentalmente conocida aplicando condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo alta temperatura de reacción y/o polimerización hasta alta transformación, así como dado el caso adición de sustancias que actúan como reticulantes para lograr un alto contenido en gel o por ejemplo baja temperatura de reacción y/o interrupción de la reacción de polimerización antes de la aparición de una reticulación considerable, así como dado el caso adición de reguladores del peso molecular como por ejemplo n-dodecilmercaptano o t-dodecilmercaptano para lograr un bajo contenido en gel). Como emulgentes pueden usarse los emulgentes aniónicos habituales como sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de aralquilo, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados, así como ácidos abiéticos o tálidos alcalinos disputados o hidrogenados, preferiblemente se utilizan emulgentes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> del ácido abiético dismutado).

La polimerización de injerto puede realizarse de tal manera que la mezcla de monómeros se añada continuamente a la mezcla de los látex de polímero de butadieno (A) y (B) y se polimerice.

A este respecto se prefieren monómeros especiales: se mantienen las relaciones de caucho y los monómeros se añaden al látex de caucho de una manera conocida.

## ES 2 270 449 T3

Para producir el componente I) según la invención se polimerizan preferiblemente de 25 a 70 partes en peso, con especial preferencia 30 a 60 partes en peso, de una mezcla de estireno y acrilonitrilo, que dado el caso puede contener hasta el 50% en peso (referido a cantidad total de los monómeros utilizados en la polimerización de injerto) de uno o varios comonómeros en presencia de preferiblemente de 30 a 75 partes en peso, con especial preferencia 40 a 70 partes en peso (respectivamente referidas al sólido) de mezcla de (A) y (B) de látex de polímero de butadieno.

Los monómeros utilizados en esta polimerización de injerto son preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, con especial preferencia en la relación en peso de 65:35 a 75:25, en los que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por monómero que pueden copolimerizarse, preferiblemente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida.

Adicionalmente, en la polimerización de injerto pueden utilizarse reguladores del peso molecular, preferiblemente en cantidades del 0,05 al 2% en peso, con especial preferencia en cantidades del 0,1 al 1% en peso (respectivamente referidas a la cantidad total de monómero en la etapa de polimerización de injerto). Reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo alquilmercaptanos como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano;  $\alpha$ -metilestireno dimérico; terpinoleno.

Como iniciadores se consideran peróxidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo  $H_2O_2$ , peróxido de di-*terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitlohexilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de p-mentano, iniciadores azoicos como azo-*bis*-isobutironitrilo, persales inorgánicas como persulfato de amonio, sodio o potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio, así como sistemas redox. Los sistemas redox están compuestos generalmente por un oxidante orgánico y un reductor, estando presentes en el medio de reacción preferiblemente de manera adicional iones de metales pesados (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo 14/1, páginas 263 a 297).

La temperatura de polimerización es de 25°C a 160°C, preferiblemente 40°C a 90°C. Anteriormente se indican emulgentes adecuados.

Para producir el componente I) según la invención, la polimerización de injerto puede realizarse preferiblemente mediante alimentación de monómeros de tal manera que en el transcurso de la primera mitad del tiempo total de dosificación de monómero se dosifiquen del 55 al 90% en peso, preferiblemente del 60 al 80% en peso y con especial preferencia del 65 al 75% en peso de los monómeros totales que van a utilizarse en la polimerización de injerto; la proporción de monómeros restante se dosifica en el transcurso de la segunda mitad del tiempo total de dosificación de monómeros.

La fabricación del componente es conocida II) (compárense por ejemplo los documentos DE-OS1300241, DE-OS2659175, EP67536, EP103657, EP412801, EP505798, US4252911, US4362850, US5286792, así como la bibliografía citada en estos documentos).

Puede polimerizarse estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, preferiblemente en la relación en peso de 65:35 a 75:25, pudiendo sustituirse el estireno y/o acrilonitrilo completa o parcialmente por monómeros que puedan copolimerizarse, preferiblemente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de un caucho soluble según procedimientos conocidos de polimerización en disolución, en masa o en suspensión.

Se utilizan cauchos con una temperatura de transición vítrea  $\leq 10^\circ\text{C}$ ; se prefieren polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno (por ejemplo, copolímeros estadísticos, copolímeros de bloque, copolímeros estrella), copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y poliisopreno.

Los cauchos especialmente preferidos para la fabricación del componente II) son polibutadieno y copolímeros de butadieno/estireno.

Los contenidos en caucho del componente II) según la invención son del 3 al 50% en peso, preferiblemente del 5 al 30% en peso, y con especial preferencia del 6 al 25% en peso.

Los cauchos están presentes en el componente II) en forma de fases de caucho con diámetros medios de partícula de aproximadamente 100 nm hasta superiores a 10000 nm, preferiblemente se utilizan polímeros de ABS con diámetros medios de partícula de la fase de caucho de 200 nm a 5000 nm, con especial preferencia 400 nm a 2000 nm.

Como copolímeros III) sin caucho utilizados, dado el caso, adicionalmente se usan preferiblemente copolímeros de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en los que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida.

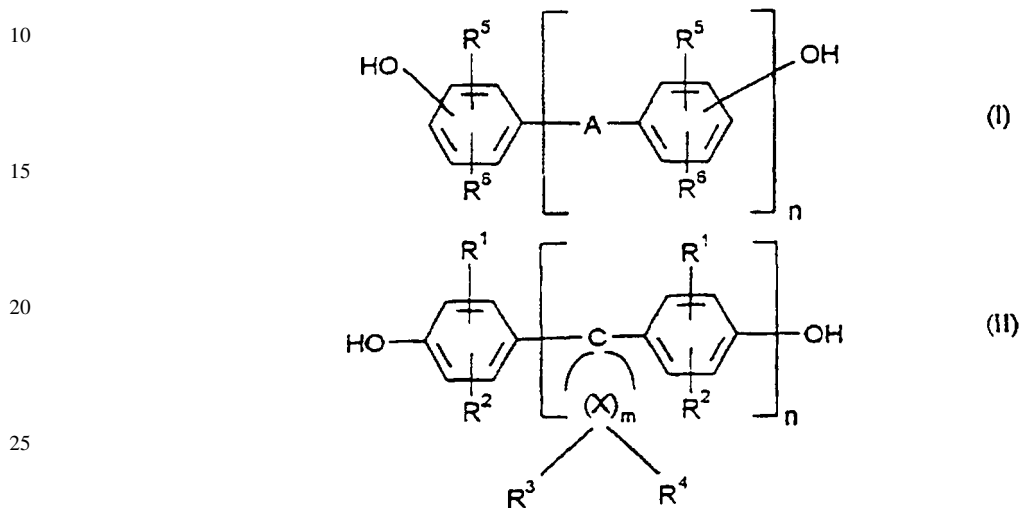
Estos copolímeros poseen preferiblemente pesos moleculares medios  $\bar{M}_w$  de 20000 a 200000 y viscosidades límite  $[\eta]$  de 20 a 110 ml/g (medidas en dimetilformamida a 25°C).

Las particularidades para la fabricación de estas resinas se describen, por ejemplo, en los documentos DE-AS2420358 y DE-AS2724360. Han resultado especialmente útiles las resinas vinílicas fabricadas mediante polimerización en masa y/o en disolución.

## ES 2 270 449 T3

Además de las resinas termoplásticas sintetizadas a partir de monómeros vinílicos, también es posible el uso de policondensados, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos, poliésteres, poliamidas, como copolímero sin caucho en las masas de moldeo según la invención.

Se conocen policarbonatos termoplásticos y poliéstercarbonatos adecuados (compárese por ejemplo los documentos DE-AS1495626, DE-OS2232877, DE-OS2703376, DE-OS2714544, DE-OS3000610, DE-OS3832396, DE-OS3077934) que pueden fabricarse, por ejemplo, mediante reacción de difenoles de fórmulas (I) y (II)



en las que

- 30 A es un enlace sencillo, alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- o -CO-,
- 35 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, independientemente entre, sí representan hidrógeno, metilo o halógeno, especialmente hidrógeno, metilo, cloro o bromo,
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente metilo, etilo, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente ciclohexilo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente fenilo, o aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente bencilo,
- 40 m es un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5,
- n es 0 ó 1,
- 45 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden elegirse individualmente para cada X e, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y
- X significa carbono,

50 con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, mediante policondensación de interfase o con fosgeno mediante policondensación en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), en la que el peso molecular puede ajustarse de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos.

55 Difenoles adecuados de fórmulas (I) y (II) son por ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-tetrametilciclohexano o 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-2,4,4-trimetilciclopentano.

Difenoles preferidos de fórmula (I) son 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano, el fenol preferido de fórmula (II) es 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

65 También pueden utilizarse mezclas de difenoles.

Interruptores de cadena adecuados son, por ejemplo, fenol, *p-terc*-butilfenol, alquilfenoles de cadena larga como 4-(1,3-tetrametil-butil)fenol según el documento DE-OS2842005, monoalquilfenoles, dialquilfenoles con en total

## ES 2 270 449 T3

8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo según el documento DE-OS3506472 como p-nonilfenol, 2,5-di-*terc*-butilfenol, p-*terc*-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad necesaria de interruptores de cadena es en general del 0,5 al 10% en mol referido a la suma de los difenoles (I) y (II).

5 Los policarbonatos y poliéstercarbonatos adecuados pueden ser lineales o ramificados; los productos ramificados se obtienen preferiblemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0% en mol referido a la suma de los difenoles utilizados de compuestos tri o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

10 Los policarbonatos y poliéstercarbonatos adecuados pueden contener halógeno aromáticamente unido, preferiblemente bromo y/o cloro; preferiblemente son sin halógenos.

Tienen pesos moleculares medios ( $\overline{M}_w$ , media ponderada) determinados por ejemplo mediante ultracentrifugación o medición de luz dispersa de 10000 a 200000, preferiblemente de 20000 a 80000.

15 Poliésteres termoplásticos adecuados son preferiblemente poli(tereftalatos de alquileno), es decir, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo ésteres dimetilícos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos y mezclas de tales productos de reacción.

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden fabricarse a partir de ácidos tereftálicos (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C según procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, página 695 y siguientes, Carl Hanser, Verlag Munich 1973).

25 En los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos están del 80 al 100, preferiblemente del 90 al 100% en mol de restos de ácidos dicarboxílicos, restos de ácidos tereftálicos y del 80 al 100, preferiblemente del 90 al 100% en mol de restos de dioles, restos de etilenglicol y/o de 1,4-butanodiol.

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos de etilenglicol y/o de 1,4-butanodiol, del 0 al 20% en mol de restos de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 12 átomos de C, por ejemplo restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-1,3-pentanodiol y 3-metil-1,6-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-di-etil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-OS2407647, 2407776, 2715932).

35 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos, como se describen en los documentos DE-OS1900270 y US-PS3692744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloetano y trimetilolpropano y pentaeritritol. Es aconsejable no usar más del 1% en mol de agentes de ramificación, referido al componente ácido.

40 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se han fabricado solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

45 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos también son copoliésteres que se han fabricado a partir de al menos dos de los componentes de alcohol anteriormente mencionados: los copoliésteres especialmente preferidos son poli(tereftalato de etilenglicol-1,4-butanodiol).

50 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferiblemente adecuados poseen en general una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente 0,5 a 1,3 dl/g, especialmente 0,6 a 1,2 dl/g, medida respectivamente en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

55 Poliamidas adecuadas son homopoliamidas, copoliamidas y mezclas conocidas de estas poliamidas. Éstas pueden ser poliamidas parcialmente cristalinas y/o amorfas.

60 Como poliamidas parcialmente cristalinas son adecuadas poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de estos componentes. Además, se consideran poliamidas parcialmente cristalinas cuyo componente ácido está compuesto completa o parcialmente por ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, su componente de diamina está compuesto completa o parcialmente por m- y/o p-xililendiamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforondiamina y su composición es fundamentalmente conocida.

65 Además, son de mencionar poliamidas que se fabrican completa o parcialmente a partir de lactamas con 7-12 átomos de C en el anillo, dado el caso con uso conjunto de uno o varios de los componentes de partida anteriormente mencionados.

## ES 2 270 449 T3

Las poliamidas parcialmente cristalinas especialmente preferidas son poliamida-6 y poliamida-6,6 y sus mezclas. Como poliamidas amorfas pueden utilizarse productos conocidos. Se obtienen mediante policondensación de diaminas como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xilendiamina, 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 como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

10 También son adecuados copolímeros que se obtienen mediante policondensación de varios monómeros, además de copolímeros que pueden fabricarse con adición de de ácidos aminocarboxílicos como ácido  $\epsilon$ -aminocaproico, ácido  $\omega$ -aminoundecanoico o ácido  $\omega$ -aminoláurico o sus lactamas.

15 Las poliamidas amorfas especialmente adecuadas son las poliamidas fabricadas a partir de ácido isoftálico, hexametildiamina y otras diaminas como 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diamino-dieciclohexilmetano y  $\epsilon$ -caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-dieciclohexilmetano y laurilactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla isomérica de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

20 En lugar de 4,4'-diaminodieciclohexilmetano puro también pueden utilizarse mezclas de los isómeros de posición de diaminodieciclohexilmetano que se componen del

70 al 99% en moles del isómero 4,4'-diamino

25 1 al 30% en moles del isómero 2,4'-diamino

0 al 2% en moles del isómero 2,2'-diamino y

30 dado el caso de diaminas correspondientemente condensadas, que se obtienen mediante hidrogenación de diaminodifenilmetano de calidad industrial. El ácido isoftálico puede sustituirse hasta el 30% por ácido tereftálico.

Las poliamidas presentan preferiblemente una viscosidad relativa (medida en una disolución al 1% en peso en m-cresol a 25°C) de 2,0 a 5,0, con especial preferencia de 2,5 a 4,0.

35 Las masas de moldeo preferidas según la invención contienen de 1 a 50 partes en peso, preferiblemente 2,5 a 45 partes en peso y con especial preferencia 5 a 40 partes en peso de componente de polímero de injerto I) y de 50 a 99 partes en peso, preferiblemente 55 a 97,5 partes en peso y con especial preferencia 60 a 95 partes en peso de componente de polímero de injerto II).

40 En caso de que se use adicionalmente componente de polímero III), la cantidad asciende hasta 100 partes en peso, preferiblemente hasta 80 partes en peso y con especial preferencia hasta 60 partes en peso de componente III).

45 La fabricación de las masas de moldeo según la invención se lleva a cabo mediante mezclado de los componentes I), II) y dado el caso III) en unidades de mezclado habituales (preferiblemente en molinos de varios rodillos, mezcladoras-extrusoras o mezcladoras internas).

50 En la fabricación, acabado, tratamiento posterior y conformado final de las masas de moldeo según la invención pueden añadirse los aditivos necesarios y/o apropiados, por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes de UV, destructores de peróxidos, antiestáticos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, cargas o agentes de refuerzo (fibras de vidrio, fibras de carbono, etc.), colorantes.

55 El conformado final puede llevarse a cabo en unidades de tratamiento posterior habituales en el mercado y comprende, por ejemplo, tratamiento posterior de moldeo por inyección, extrusión de placas con, dado el caso, conformado en caliente posterior, conformado en frío, extrusión de tubos y perfiles, tratamiento posterior en calandria.

En los siguientes ejemplos, las partes indicadas siempre indican partes en peso y los % indicados siempre % en peso, a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplos

60 *Componentes*

*Polímero de injerto de ABS I (componente I)*

65 29 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno aniómicamente emulsionado fabricado mediante polimerización radicalica con un valor de  $d_{50}$  de 282 nm, un valor de  $d_{90}$ - $d_{10}$  de 48 nm y un contenido en gel del 49% en peso y 29 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno aniómicamente emulsionado fabricado mediante polimerización radicalica con un valor de  $d_{50}$  de 432 nm, un valor de  $d_{90}$ - $d_{10}$  de 128

## ES 2 270 449 T3

nm y un contenido en gel del 81% en peso se llevan con agua hasta un contenido en sólido de aproximadamente el 20%, después de lo que se calienta hasta 63°C y se mezcla con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua). Después se añaden 42 partes en peso de una mezcla del 73% en peso de estireno y el 27% en peso de acrilonitrilo y 0,1 partes en peso de *tert*-dodecilmercaptano en el transcurso de 4 horas de tal manera que en el transcurso de las 2 primeras horas se dosifica el 70% en peso de la cantidad total de monómero a la mezcla de reacción, paralelamente se dosifica además 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal sódica de una mezcla de ácidos resínicos (Dresinate 731, disuelto en agua ajustada alcalinamente) durante 4 horas. Después de un tiempo de reacción posterior de 4 horas, el látex de injerto coagula después de la adición de aproximadamente 1,0 parte en peso de un antioxidante fenólico con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético y el polvo resultante se seca a 70°C a vacío después del lavado con agua.

### *Polímero de injerto de ABS 2 (material comparativo, no según la invención)*

Se repitió la prescripción descrita en “Polímero de injerto de ABS 1”, en la que en lugar de la mezcla de látex de polibutadieno se utilizaron 58 partes en peso (calculadas como sólido) de látex de polibutadieno con un valor de  $d_{50}$  de 282 nm, un valor de  $d_{90}$ - $d_{10}$  de 48 nm y un contenido en gel del 49% en peso.

### *Polímero de injerto de ABS 3 (material comparativo, no según la invención)*

Se repitió la prescripción descrita en “Polímero de injerto de ABS 1”, en la que en lugar de la mezcla de látex de polibutadieno se utilizaron 58 partes en peso (calculadas como sólido) de látex de polibutadieno con un valor de  $d_{50}$  de 432 nm, un valor de  $d_{90}$ - $d_{10}$  de 128 nm y un contenido en gel de 81% en peso.

### *Polímero de injerto de ABS 4 (componente II)*

ABS en masa Magnum 3504 (Dow) con un contenido en caucho de aproximadamente el 10% en peso y un diámetro medio de partícula de la fase de caucho de aproximadamente 900 nm.

### *Polímero de injerto de ABS 5 (componente II)*

El polímero de ABS fabricado mediante polimerización en suspensión con un contenido en caucho de aproximadamente el 15% en peso (relación en peso estireno:acrilonitrilo = 74:26) y un diámetro medio de partícula de la fase de caucho de aproximadamente 800 nm.

### *Componente resínico 1 (componente III)*

Copolímero estadístico de estireno/acrilonitrilo (relación en peso estireno:acrilonitrilo 72:28) con un  $\bar{M}_w$  de aproximadamente 85000 y  $\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1 \leq 2$  obtenido mediante polimerización en disolución radicalica.

### *Masas de moldeo*

Los componentes poliméricos anteriormente descritos se mezclan en una mezcladora interna en las proporciones indicadas en la tabla 1, 2 partes en peso de etilendiamin-bis-estearilamida y 0,1 partes en peso de un aceite de silicona y después de la granulación se procesaron obteniéndose probetas y una placa plana (para evaluar la superficie).

Se determinaron los siguientes datos:

Valor de resiliencia a temperatura ambiente ( $a_R^{TA}$ ) y a -40°C ( $a_R^{-40^\circ C}$ ) según ISO 180/1A (unidad: kJ/m<sup>2</sup>), dureza a la indentación de bola ( $H_c$ ) según DIN 53 456 (unidad: N/mm<sup>2</sup>), comportamiento de flujo según medición de la presión de llenado necesaria a 240°C (unidad: kPa) (véase F. Johannaber, *Kunststoffe* 74 (1984), 1, páginas 2-5) y comportamiento del brillo según DIN 67 530 a un ángulo de reflexión de 20° (valor de reflectómetro).

De los ejemplos (datos de ensayo, véase tabla 2) es evidente que las masas de moldeo según la invención destacan por valores de tenacidad muy altos, especialmente a bajas temperaturas, con mantenimiento de otras propiedades (especialmente buena capacidad de moldeo termoplástica y bajo grado de brillo).

Tabla 1 Composiciones de las masas de moldeo

Ejemplo	Polimero de injerto de ABS 1 (partes en peso)	Polimero de injerto de ABS 2 (partes en peso)	Polimero de injerto de ABS 3 (partes en peso)	Polimero de injerto de ABS 4 (partes en peso)	Polimero de injerto de ABS 5 (partes en peso)	Componente resínico 1 (partes en peso)
1	10	-	-	90	-	-
2	20	-	-	80	-	-
3	30	-	-	70	-	-
4 (comparación)	-	10	-	90	-	-
5 (comparación)	-	20	-	80	-	-
6 (comparación)	-	30	-	70	-	-
7 (comparación)	-	-	10	90	-	-
8 (comparación)	-	-	20	80	-	-
9 (comparación)	-	-	30	70	-	-
10	20	-	-	-	80	-
11	30	-	-	-	70	-
12 (comparación)	-	20	-	-	80	-
13 (comparación)	-	30	-	-	70	-
14 (comparación)	-	-	20	-	80	-
15 (comparación)	-	-	30	-	70	-
16	20	-	-	60	-	20



Tabla 2 Datos de ensayo de las masas de moldeo

Ejemplo	$a_R^{TA}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$a_R^{-40^\circ C}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$H_c$ (N/mm <sup>2</sup> )	Presión de llenado (kPa)	Grado de brillo
1	35,9	15,6	76	17,2	72
2	43,1	26,5	68	18,2	72
3	45,7	30,2	59	18,9	67
4 (comparación)	32,5	11,4	73	17,5	70
5 (comparación)	35,3	14,8	66	18,4	70
6 (comparación)	38,3	19,6	56	19,0	71
7 (comparación)	31,8	10,9	77	17,1	67
8 (comparación)	33,7	14,5	68	17,8	73
9 (comparación)	30,6	18,4	59	18,2	71
10	37,6	23,4	61	16,9	66
11	39,9	27,7	59	17,9	69
12 (comparación)	34,5	15,2	60	17,0	66
13 (comparación)	35,1	15,1	56	18,1	71
14 (comparación)	33,9	13,0	61	16,9	53
15 (comparación)	32,4	15,9	58	17,3	70
16	40,1	18,7	80	16,3	72
17 (comparación)	32,4	11,0	76	16,4	73
18 (comparación)	30,0	10,4	79	15,9	78
19	32,6	13,9	73	15,3	72



## REIVINDICACIONES

## 1. Masas de moldeo termoplásticas del tipo ABS que contienen

- 5 D) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo pueden sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de una mezcla de un látex de polímero de butadieno (A) con un diámetro de partícula  $d_{50} \leq 320$  nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 30 a 100 nm, y un contenido en gel  $\leq 70\%$  en peso, y un látex de polímero de butadieno (B) con un diámetro de partícula  $d_{50} \geq 370$  nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 50 a 500 nm, y un contenido en gel  $\geq 70\%$  en peso, en la que los látex de polímero de butadieno contienen respectivamente copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y siendo la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a polímeros de butadieno utilizados de 25:75 a 70:30,
- 10
- 15
- 20 II) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en disolución, en masa o en suspensión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo pueden sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de un caucho, conteniendo el caucho copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y siendo la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a caucho utilizado de 50:50 a 97:3, y dado el caso
- 25
- III) al menos un copolímero de estireno y acrilonitrilo sin caucho en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en el que el estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida.

2. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1, en las que el polímero de injerto I) se ha fabricado mediante alimentación de monómeros a la mezcla de los látex de polímero de butadieno (A) y (B) de tal manera que en el transcurso de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros se dosifican del 55 al 90% en peso de los monómeros.

30

## 3. Masas de moldeo termoplásticas del tipo ABS que contienen

- 35 D) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo pueden sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de una mezcla de un látex de polímero de butadieno (A) con un diámetro de partícula  $d_{50}$  de 260 a 310 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 40 a 80 nm, y un contenido en gel del 40 al 65% en peso, y un látex de polímero de butadieno (B) con un diámetro de partícula  $d_{50}$  de 380 a 450 nm, una amplitud de la distribución de diámetros de partícula (medida como  $d_{90}$ - $d_{10}$  de la distribución de diámetros de partícula integral) de 100 a 400 nm, y un contenido en gel del 75 al 90% en peso, en la que los látex de polímero de butadieno contienen respectivamente copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y en la que la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a polímeros de butadieno utilizados es de 25:75 a 70:30,
- 40
- 45
- 50 II) al menos un polímero de injerto que puede obtenerse mediante polimerización en disolución, en masa o en suspensión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo pueden sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida, en presencia de un caucho, conteniendo el caucho copolimerizado del 0 al 50% en peso de otro monómero vinílico y siendo la relación de masas de monómeros de injerto utilizados respecto a caucho utilizado de 70:30 a 95:5, y dado el caso
- 55
- III) al menos un copolímero sin caucho de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 90:10 a 50:50, en el que el estireno y/o acrilonitrilo pueden sustituirse completa o parcialmente por  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida.

4. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 3, en las que el polímero de injerto I) se fabrica mediante alimentación de monómeros a la mezcla de los látex de polímero de butadieno (A) y (B) de tal manera que en el transcurso de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros se dosifican del 60 al 80% en peso de los monómeros.

60

5. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1, que contienen adicionalmente al menos una resina seleccionada de policarbonato aromático, poliéstercarbonato aromático, poliéster, poliamida.

65

6. Uso de las masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1 para la fabricación de piezas moldeadas.