

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 680**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08L 55/02** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2019 PCT/EP2019/059461**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2019 WO19201784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2019 E 19717878 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.11.2021 EP 3781628**

54 Título: **Composiciones de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno de flujo ultraelevado**

30 Prioridad:

**16.04.2018 EP 18167446**

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

**23.03.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;  
MICHELS, GISBERT;  
COCHRAN, THOMAS W.;  
MADHAV, SHRIDHAR;  
GEVARIA, KIRIT y  
MODI, MUKESH**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 901 680 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**

Composiciones de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno de flujo ultraelevado

La invención está dirigida a composiciones termoplásticas para moldeo, a base de compuestos de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que exhiben un flujo ultraelevado con buenas propiedades mecánicas, un proceso para su preparación y su uso.

Las composiciones termoplásticas para moldeo a base de compuestos de polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) - compuestos de copolímeros de SAN y copolímeros injertos de ABS - son ampliamente usadas para diferentes aplicaciones. Los compuestos de polímero de ABS son usados en la industria automotriz, debido a sus rasgos únicos como estabilidad dimensional, resistencia al impacto y facilidad de procesamiento. Adicionalmente a esto, la facilidad de pintura/electrorrecubrimiento y buena apariencia estética, los hacen la elección para aplicaciones en electrónica y domésticas. Los compuestos de polímero de ABS pueden ser usados en una amplia variedad de aplicaciones en los segmentos automotriz, doméstico, de salud, etc.

Pero cuando el artículo que va a moldearse es voluminoso y tiene diseño intrincado con paredes delgadas, se torna difícil moldear materiales que comprenden composiciones convencionales de polímero de ABS, que tienen un índice de fluidez (MFI) más bajo que el requerido para adecuarse a esta aplicación específica. Además, habrá tensión interna desarrollada en el material, haciéndolo más débil.

El índice de fluidez (MFI) es una medida de la masa de polímero que es extrudida a través de un troquel capilar, a una cierta temperatura y fuerza. El índice de fluidez es una evaluación del promedio de masa molecular y es una medida inversa de la viscosidad en estado fundido. En otras palabras, cuanto mayor sea el MFI, más polímero fluye bajo las condiciones de prueba.

De acuerdo con la práctica convencional, puede mejorarse el MFI del polímero mediante uso de polímeros de bajo peso molecular, aditivos a base de cera, lubricantes y modificadores de flujo, etc.

Las composiciones convencionales de resina de ABS de flujo elevado (por ejemplo CN 102108164 A) descansan frecuentemente en matrices de SAN que tienen bajos pesos moleculares (4.000 a 8.000 g/mol) y un bajo contenido de acrilonitrilo (AN) (25.5 % en peso o menos). Esto da como resultado inferiores resistencia química, resistencia al clima y propiedades mecánicas, debido a un compromiso del contenido de AN y el peso molecular de la matriz de SAN. Aparentemente, los remanentes en los grados de polímero pueden aumentar sustancialmente debido a limitaciones de proceso.

La patente US 8,8389,628 divulga composiciones termoplásticas de flujo elevado (MFI 32 a 67 g/10 min a 250 °C/10 kg de carga) que comprenden (A) una resina de SAN con grupos epoxi o hidroxilo, (B) una resina de ABS compuesta de 5 a 40 % en peso de copolímero (B1) injerto de ABS y 60 a 95 % en peso de copolímero de SAN (B2, contenido de AN 30 a 5 % en peso) y un poliéster (c). Se prefieren las resinas (B) de ABS que tienen un contenido de AN de 20 % en peso o menos.

Otras composiciones de resina de ABS de flujo elevado de la técnica previa (por ejemplo CN 102786767 A, CN 103923429 A) comprenden, junto con copolímeros injertos de ABS y copolímeros de SAN, aditivos para la mejora de flujo (por ejemplo lubricantes).

El documento WO 2004/052991 divulga una composición termoplástica de flujo elevado que comprende un polímero anfitrón tal como policarbonato (PC), PC/ABS o ABS transparente, y un polímero de bajo peso molecular modificador de flujo, a base de (met)acrilatos. Los polímeros modificadores de flujo no son copolímeros injertos a base de dieno u otros polímeros a base de caucho.

Los aditivos convencionales mejoradores de flujo que consisten en polímero de bajo peso molecular o cera, frecuentemente comprometen las propiedades mecánicas y térmicas de la composición de copolímero de ABS o SAN.

Alternativamente, el flujo elevado de las composiciones de resina de ABS es logrado mediante el uso de aditivos halogenados que retardan la llama (por ejemplo CN 103044846 A). El uso de estos aditivos es limitado debido al deterioro del desempeño mecánico y la estabilidad térmica de la composición. Adicionalmente, existen limitaciones en el uso de aditivos halogenados.

El documento US 6,096,828 divulga mezclas transparentes de polímero que comprenden polímeros de estireno tales como poliestireno (todos los ejemplos), copolímeros de ABS (no especificados adicionalmente, sin ejemplo) y copolímeros de SAN y un copolímero de bloque acoplado de estireno/butadieno que tiene un contenido de vinil aromáticos preferiblemente de 65 a 90 % en peso y que comprende por lo menos tres bloques cónicos consecutivos de estireno/butadieno. El documento US 6,096,828 es silente respecto a las propiedades de flujo de dichas mezclas. Frecuentemente dichas mezclas de la técnica previa no son adecuadas para aplicaciones donde se requiere elevada estabilidad dimensional, resistencia química mejorada y elevada rigidez, junto con propiedades de

flujo elevado, adecuadas para elevado rendimiento de moldeo de artículos grandes e intrincados, donde el llenado puede ser un problema debido al menor flujo del plástico.

Así, todavía existe una necesidad de mejora de composiciones de polímero de estireno, para este propósito particular. Es un objetivo de la presente invención suministrar composiciones termoplásticas para moldeo a base de compuestos de polímero de ABS - con muy buenas propiedades de flujo (MFI), sin comprometer las propiedades térmicas y mecánicas de la composición.

Un aspecto de la invención es una composición termoplástica para moldeo que comprende (o consiste en) componentes a, b, c y d:

(a) 50 a 80 % en peso de por lo menos un copolímero (a) de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso desde 78:22 a 65:35, preferiblemente 75:25 a 70:30, más preferiblemente 74:26 a 72:28, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo sean reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso) por metil metacrilato, anhídrido maleico, N-fenilmaleimida y/o 4-fenilestireno;

en donde el copolímero (a) tiene un promedio ponderado de masa molar  $M_w$  de 80,000 a 250,000 g/mol;

(b) 8 a 25 % en peso de por lo menos un copolímero (b) injerto que consiste en 15 a 60 % en peso de una funda (b2) injerta y 40 a 85 % en peso de un sustrato injerto - un látex de caucho de butadieno aglomerado - (b1), donde (b1) y (b2) totalizan 100 % en peso, obtenido mediante polimerización en emulsión de

estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 95:5 a 65:35 para obtener una funda (b2) injerta, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo sean reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso) por alfa-metilestireno, metil metacrilato, anhídrido maleico o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos,

en presencia de por lo menos un látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado con una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de 150 a 800 nm,

donde el látex (b1) de caucho aglomerado es obtenido mediante aglomeración de por lo menos un látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de igual a o menor de 120 nm, preferiblemente igual a o menor de 110 nm;

(c) 8 a 30 % en peso de por lo menos un copolímero (c) de bloque acoplado de dieno conjugado/monovinilareno, que comprende uno o más bloques de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el copolímero de bloque final - todo el dieno conjugado es incorporado dentro del bloque de polímero cónico, y - sobre la base del peso total del copolímero de bloque final - el monovinilareno está presente en una cantidad de 58 a 68 % en peso, preferiblemente 61 a 64 % en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 32 a 42 % en peso, preferiblemente 36 a 39 % en peso; y

(d) 0 a 5 % en peso de aditivos y/o ayudas de proceso adicionales (d);

donde los componentes a, b, c, y, si está presente d, suman 100 % en peso.

% en peso indica porcentaje en peso.

Si está presente el componente (d), su cantidad mínima es 0.01 % en peso, sobre la base de la totalidad de la composición termoplástica para moldeo. Se prefieren las composiciones termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención, en donde el componente (d) está presente en una cantidad de 0.01 a 5 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0.1 a 5 % en peso, más preferiblemente 0.5 a 3 % en peso.

El término "dieno" indica un dieno conjugado; "butadieno" indica 1,3-butadieno.

Un polímero de bloque de dieno/monovinilareno es "cónico" cuando (i) la fracción molar de unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque, es mayor que la fracción molar de unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en donde la segunda sección del bloque es más cercana a un extremo dado del bloque, y (ii) la condición (i) es verdadera para sustancialmente todas las secciones del bloque. Dependiendo del tamaño de las secciones que están en consideración, la condición (i) puede no ser cierta para todas las secciones, pero si es así, será no verdadera en no más de aproximadamente el nivel esperado por azar.

El promedio ponderado de masa molar  $M_w$  es determinado mediante GPC (solvente: tetrahidrofurano, poliestireno como estándar de polímero) con detección por UV de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03.

La mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$ , también conocida como el valor  $D_{50}$  de la distribución integral de masa, es definida como el valor al cual 50 % en peso de las partículas tiene un diámetro más pequeño que el valor  $D_{50}$  y 50 % en peso de las partículas tiene un diámetro mayor que el valor  $D_{50}$ .

En la presente solicitud, el promedio ponderado de diámetro de partícula  $D_w$ , en particular la mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$ , es determinado con una centrifuga de disco (por ejemplo: CPS Instruments Inc. DC 24000 con

una velocidad rotacional de disco de 24 000 rpm). El promedio ponderado de diámetro de partícula  $D_w$  es definido por la siguiente fórmula (véase G. Lagaly, O. Schulz y R. Ziemehl, Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: editorial Steinkopf 1997, ISBN 3-7985 - 1087-3, página 282, fórmula 8.3b):

$$5 \quad D_w = \text{suma} (n_i * d_i^4) / \text{suma} (n_i * d_i^3)$$

$n_i$ : número de partículas con diámetro  $d_i$ .

La suma es ejecutada desde el diámetro más pequeño hasta el más grande de la distribución de tamaño de partículas. Debería mencionarse que para una distribución de tamaño de partícula, de partículas con la misma densidad, que es el caso para los látex de caucho de partida y látex de caucho aglomerados, el promedio volumétrico de diámetro de tamaño de partícula  $D_v$  es igual al promedio ponderado de diámetro de tamaño de partícula  $D_w$ .

Se prefiere que la composición termoplástica para moldeo comprenda (o consista en):

60 a 75 % en peso de componente (a),

8 a 20 % en peso de componente (b),

15 8 a 25 % en peso de componente (c),

0 a 5 % en peso de componente (d), preferiblemente 0.1 a 5 % en peso de componente (d).

Se prefiere más que la composición termoplástica para moldeo comprenda (o consista en):

60 a 70 % en peso de componente (a),

8 a 17 % en peso de componente (b),

20 9 a 22 % en peso de componente (c),

0 a 5 % en peso de componente (d), preferiblemente 0.1 a 5 % en peso de componente (d).

Adicionalmente a los componentes (a), (b), (c) y (d), la composición termoplástica para moldeo de la invención puede contener además resinas (TP) termoplásticas libres de caucho no compuestas de monómeros de vinilo, tales como resinas (TP) termoplásticas que son usadas en cantidades de hasta 1 parte en peso, preferiblemente hasta 0.8 parte en peso y de modo particular preferiblemente hasta 0.6 parte en peso (en cada caso sobre la base de 100 partes en peso del total de (a), (b) y (c)).

Las resinas (TP) termoplásticas como el copolímero libre de caucho en la composición termoplástica para moldeo de acuerdo con la invención que pueden ser usadas adicionalmente a los componentes (a), (b), (c) y (d) mencionados, incluyen por ejemplo productos de policondensación, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos, poliésteres, poliamidas.

Los policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliésteres y poliamidas termoplásticos adecuados son conocidos y descritos en las páginas 14 a 18 del documento WO 2012/022710.

Se da preferencia a composiciones termoplásticas para moldeo que no contienen otro componente TP.

35 Generalmente, el índice de fluidez (MFI) (determinado de acuerdo con ISO 1133 a 220 °C/10 kg de carga) de las composiciones termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención está en el intervalo desde 60 a 100 g/10 min.

Componente (a)

40 Copolímero (a) (= componente (a)) es un copolímero de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso desde 78:22 a 65:33, preferiblemente 75:25 a 70:30, más preferido 74:26 a 72:28, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo estén reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso, preferiblemente menos de 20 % en peso, más preferiblemente menos de 10 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros usados para la preparación de (a)), por metacrilato, anhídrido maleico, N-fenilmaleimida y/o 4-fenilestireno.

Se prefiere que el estireno y acrilonitrilo no estén parcialmente reemplazados por uno de los comonómeros mencionados anteriormente. El componente (a) es preferiblemente un copolímero de estireno y acrilonitrilo.

45 El promedio ponderado de masa molar  $M_w$  del copolímero (a) es generalmente 80,000 a 250,000 g/mol, preferiblemente 90,000 a 150,000 g/mol, más preferiblemente 90,000 a 120,000 g/mol, con máxima preferencia 90,000 a 110,000 g/mol.

## ES 2 901 680 T3

El índice de fluidez (MFI) (norma ISO 1133, 220 °C/10 kg de carga) del copolímero (a) está preferiblemente en el intervalo de 60 a 80 g/10 min.

Preferiblemente el copolímero (a) es un copolímero de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso desde 74:26 a 72:28 que tiene un promedio ponderado de masa molar  $M_w$  de 90,000 a 120,000 g/mol.

5 Los detalles relacionados con la preparación de tales copolímeros son descritos, por ejemplo, en DE-A 2 420 358, DE-A 2 724 360 y en Kunststoff-Handbuch ([Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol [Polystyrene]), editorial Carl-Hanser, Múnich, 1969, pp. 122 y siguientes, línea 12 y siguientes). Tales copolímeros preparados mediante polimerización en masa (a granel) o solución en, por ejemplo, tolueno o etilbenceno, han probado ser particularmente adecuados.

10 Componente (b)

El copolímero (b) injerto (componente (b)) es conocido y descrito por ejemplo en los documentos WO 2012/022710, WO 2014/170406 y WO 2014/170407.

El copolímero (b) injerto consiste en 15 a 60 % en peso de una funda (b2) injerta y 40 a 85 % en peso de un sustrato injerto - un látex de caucho de butadieno aglomerado - (b1), donde (b1) y (b2) suman hasta 100 % en peso.

15 Preferiblemente el copolímero (b) injerto es obtenido mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 80:20 a 65:35, preferiblemente 74:26 a 70:30, para obtener una funda (b2) injerta, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo sean reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso, preferiblemente menos de 20 % en peso, más preferiblemente menos de 10 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros usados para la preparación de (b2)), por alfa-metilestireno, metil metacrilato o anhídrido maleico o  
20 mezclas de los mismos, en presencia de por lo menos un látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado con una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de 150 a 800 nm, preferiblemente 180 a 700 nm, más preferiblemente 200 a 600 nm, con máxima preferencia 250 a 500 nm, preferido en particular 300 a 400 nm.

Preferiblemente el por lo menos un, preferiblemente uno, copolímero (b) injerto consiste en 20 a 50 % en peso de una funda (b2) injerta y 50 a 80 % en peso de un sustrato (b1) injerto.

25 Más preferiblemente, el copolímero (b) injerto consiste en 30 a 45 % en peso de una funda (b2) injerta y 55 a 70 % en peso de un sustrato (b1) injerto.

Con máxima preferencia, el copolímero (b) injerto consiste en 35 a 45 % en peso de una funda (b2) injerta y 55 a 65 % en peso de un sustrato (b1) injerto.

30 Preferiblemente, el copolímero (b) injerto obtenido tiene una estructura de núcleo-concha; el sustrato (a1) injerto forma el núcleo y la funda (b2) injerta forma la concha.

Preferiblemente para la preparación de la funda (b2) injerta, el estireno y acrilonitrilo no están reemplazados parcialmente por uno de los comonómeros mencionados anteriormente; preferiblemente el estireno y acrilonitrilo son polimerizados solos en una relación de peso de 95:5 a 65:35, preferiblemente 80:20 a 65:35, más preferiblemente 74:26 a 70:30.

35 El látex (b1) de caucho aglomerado puede ser obtenido mediante aglomeración de por lo menos un látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida, que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de igual a o menos de 120 nm, preferiblemente igual a o menos de 110 nm, con por lo menos un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídrido acético o mezclas de anhídrido acético con ácido acético, en particular anhídrido acético, o alternativamente, mediante aglomeración con una dispersión de un copolímero de acrilato.

40 El por lo menos un, preferiblemente uno, látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida tiene preferiblemente una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de igual a o menos de 110 nm, particularmente igual a o menos de 87 nm.

45 El término "látex de caucho de butadieno" indica látex de polibutadieno producidos mediante polimerización en emulsión de butadieno y menos de 50 % en peso (sobre la base de la cantidad total de monómeros usados para la producción de polímeros de polibutadieno) de uno o más monómeros que son copolimerizables con butadieno como comonómeros.

50 Los ejemplos de tales monómeros incluyen isopreno, cloropreno, acrilonitrilo, estireno, alfa-metilestireno, alquil  $C_1$ - $C_4$ -estirenos, alquil  $C_1$ - $C_8$ -acrilatos, alquil  $C_1$ - $C_8$ -metacrilatos, alquilenglicol diacrilatos, alquilenglicol dimetacrilatos, divinilbenceno; preferiblemente, el butadieno es usado solo o mezclado con hasta 30 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, más preferiblemente hasta 15 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo, preferiblemente estireno.

Preferiblemente el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida consiste en 70 a 99 % en peso de butadieno y 1 a 30 % en peso de estireno.

Más preferiblemente, el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida consiste en 85 a 99 % en peso de butadieno y 1 a 15 % en peso de estireno.

Con máxima preferencia, el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida consiste en 85 a 95 % en peso de butadieno y 5 a 15 % en peso de estireno.

- 5 El látex (b1) de caucho aglomerado (sustrato injerto) puede ser obtenido mediante aglomeración del látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida mencionado anteriormente, con por lo menos un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídrido acético o mezclas de anhídrido acético con ácido acético, en particular anhídrido acético.

10 La preparación del copolímero (b) injerto es descrita en detalle en el documento WO 2012/022710 A1. Puede ser preparado mediante un proceso que comprende los pasos:  $\alpha$ ) síntesis de látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida mediante polimerización en emulsión,  $\beta$ ) aglomeración del látex (s-b1) para obtener el látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado y  $\gamma$ ) injerto del látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado, para formar un copolímero (b) injerto.

La síntesis (paso  $\alpha$ ) de los látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida es descrita en detalle en las páginas 5 a 8 del documento WO 2012/022710 A1.

- 15 Preferiblemente, los látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida son producidos mediante un proceso de polimerización en emulsión usando sales de metal, en particular persulfatos (por ejemplo persulfato de potasio), como un iniciador y un emulsificante a base de ácido de rosina.

20 Como emulsificantes de resina o emulsificantes a base de ácido de rosina, aquellos son usados en particular para la producción de los látex de caucho de partida, mediante polimerización en emulsión que contiene sales alcalinas de los ácidos de rosina. Las sales de ácidos de resina son conocidas también como jabones de rosina. Los ejemplos incluyen jabones alcalinos como sales de sodio o potasio de goma de rosina desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada, con un contenido de ácido deshidroabiético de por lo menos 30 % en peso y preferiblemente un contenido de ácido abiético de máximo 1 % en peso. Además, pueden usarse jabones alcalinos como sales de sodio o potasio de resinas de colofonia o colofonia líquida, con un contenido de ácido deshidroabiético de preferiblemente por lo menos 30 % en peso, un contenido de ácido abiético de preferiblemente máximo 1 % en peso y un contenido de ácido graso de preferiblemente menos de 1 % en peso.

25 También pueden usarse mezclas de los emulsificantes mencionados anteriormente, para la producción de los látex de caucho de partida. Es ventajoso el uso de jabones alcalinos, como sales de sodio o potasio de goma de rosina desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada, con un contenido de ácido deshidroabiético de por lo menos 30 % en peso y un contenido de ácido abiético de máximo 1 % en peso.

30 Preferiblemente, el emulsificante es añadido en tal concentración que el tamaño final de partícula logrado del látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida es de 60 a 110 nm (mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$ ).

35 La temperatura de polimerización en la preparación de los látex (s-b1) de caucho de partida es generalmente 25 °C a 160 °C, preferiblemente 40°C a 90 °C. En el documento WO 2012/022710 se describen detalles adicionales para la adición de los monómeros, el emulsificante y el iniciador. Pueden usarse reguladores de peso molecular, sales, ácidos y bases, como los descritos en el documento WO 2012/022710.

Después el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida obtenido es sometido a aglomeración (paso  $\beta$ ) para obtener látex (b1) de caucho aglomerado.

40 La aglomeración con por lo menos un anhídrido de ácido es descrita en detalle en las páginas 8 a 12 del documento WO 2012/022710 A1.

Preferiblemente para la aglomeración se usa anhídrido acético, más preferiblemente en mezcla con agua. Preferiblemente el paso  $\beta$ ) de aglomeración es llevado a cabo mediante la adición de 0.1 a 5 partes en peso de anhídrido acético por 100 partes de sólidos del látex de caucho de partida.

45 El látex (b1) de caucho aglomerado es estabilizado preferiblemente mediante adición de emulsificante adicional, mientras se ajusta el valor de pH del látex (b1) a un valor de pH (a 20°C) entre pH 7.5 y pH 11, preferiblemente de por lo menos 8, particular preferiblemente de por lo menos 8.5, con objeto de minimizar la formación de coágulo y para incrementar la formación de un látex (b1) estable de caucho aglomerado, con un tamaño uniforme de partícula. Como emulsificante adicional preferiblemente se usan emulsificantes a base de ácido de rosina, como se describió anteriormente en el paso  $\alpha$ ). El valor de pH es ajustado mediante el uso de bases tales como solución de hidróxido de sodio o, preferiblemente, solución de hidróxido de potasio.

50 El látex (b1) de caucho aglomerado obtenido tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de generalmente 150 a 800 nm, preferiblemente 180 a 700 nm, más preferiblemente 200 a 600 nm, con máxima preferencia 250 a 500 nm, preferido en particular 300 a 400 nm. El látex (b1) de caucho aglomerado obtenido de acuerdo con este método es preferiblemente monomodal.

Alternativamente, la aglomeración puede ser hecha mediante adición de una dispersión de un polímero de acrilato.

Se da preferencia al uso de dispersiones de copolímeros de alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-acrilatos, preferiblemente de etil acrilato, con de 0.1 a 10% en peso de monómeros que forman polímeros polares, siendo ejemplos ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilol metacrilamida y N-vinilpirrolidona. Se da particular preferencia a un copolímero de 92 a 98 % en peso de etil acrilato y 2 a 8 % en peso de metacrilamida. Si se desea, la dispersión aglomerante puede contener también más de uno de los polímeros de acrilato mencionados.

En general, la concentración de los polímeros de acrilato en la dispersión usada para aglomeración debería ser de 3 a 40% en peso. Para la aglomeración, se usa de 0.2 a 20 partes en peso, preferiblemente de 1 a 5 partes en peso, de la dispersión de aglomeración para cada 100 partes del látex de caucho, basándose en cada caso el cálculo sobre los sólidos. La aglomeración es llevada a cabo mediante adición de la dispersión aglomerante al caucho. Usualmente la rata de adición no es crítica, y usualmente la adición toma de 1 a 30 minutos a de 20 a 90 °C, preferiblemente de 30 a 75 °C.

Para la aglomeración se usan preferiblemente copolímeros de acrilato que tienen una polidispersidad U de menos de 0.27 y un valor d<sub>50</sub> desde 100 a 150 nm. Tales copolímeros de acrilato son descritos en detalle en las páginas 8 a 14 del documento WO 2014/170406.

En el caso de aglomeración con una dispersión de un copolímero de acrilato, generalmente el sustrato (b1) injerto obtenido tiene una distribución bimodal de tamaño de partícula, de partículas no aglomeradas que tienen un valor d<sub>50</sub> en el intervalo desde 80 a 120 nm y de partículas aglomeradas que tienen un valor d<sub>50</sub> en el intervalo de 150 a 800 nm, preferiblemente 180 a 700 nm, más preferiblemente 200 a 600 nm, con máxima preferencia 250 a 500 nm.

En el paso γ) se injerta el látex (b1) de caucho aglomerado para formar el copolímero (A) injerto. Los procesos adecuados de formación de injerto son descritos en detalle en las páginas 12 a 14 del documento WO 2012/022710.

El copolímero (b) injerto es obtenido mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo -opcionalmente reemplazados parcialmente por alfa-metilestireno, metil metacrilato y/o anhídrido maleico - en una relación de peso de 95:5 a 65:35 para obtener una funda (b2) injerta (en particular una concha injerta) en presencia del látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado mencionado anteriormente.

Preferiblemente el copolímero (b) injerto tiene una estructura de núcleo-concha.

El proceso de formación de injerto del látex (b1) de caucho aglomerado de cada tamaño de partícula es llevado a cabo preferiblemente de manera individual.

Preferiblemente la polimerización de injerto es llevada a cabo mediante uso de un sistema de catalizador rédox, por ejemplo con cumeno hidroperóxido o tert.-butil hidroperóxido como hidroperóxidos preferibles. Para los otros componentes del sistema de catalizador rédox, puede usarse cualquier agente reductor y componente metálico conocido a partir de la literatura.

De acuerdo con un proceso preferido de formación de injerto que es llevado a cabo en presencia de por lo menos un látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado con a mediana de diámetro de partícula en peso D<sub>50</sub> de preferiblemente 280 a 350 nm, más preferiblemente 300 a 330 nm, en una fase inicial de pella se añaden y polimerizan 15 a 40 % en peso, más preferiblemente 26 a 30 % en peso, del total de monómeros que van a ser usados para la funda (b2) injerta, y esto es seguido por una adición y polimerización controlada de la cantidad remanente de monómeros usados para la funda (b2) injerta, hasta que son consumidos en la reacción, para incrementar la relación de injerto y mejorar la conversión. Esto conduce a un bajo contenido de monómero volátil del copolímero (b) injerto, con mejor capacidad de transferencia de impacto.

En el documento WO 2012/022710 se describen detalles adicionales para las condiciones de polimerización, emulsificantes, iniciadores, reguladores de peso molecular usados en el paso γ) de información de injerto.

#### Componente (c)

El componente (c) es por lo menos un, preferiblemente uno, copolímero (c) de bloque de dieno conjugado/monovinilareno acoplado que comprende uno o más bloques de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el copolímero de bloque final - todo el dieno conjugado es incorporado dentro de los bloques cónicos, y - sobre la base del peso total del copolímero de bloque final - el monovinilareno está presente en una cantidad de 58 a 68 % en peso, preferiblemente 61 a 64 % en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 32 a 42 % en peso, preferiblemente 36 a 39 % en peso.

Preferiblemente el componente (c) es por lo menos un, preferiblemente uno, copolímero (c) de bloque de dieno conjugado/monovinilareno acoplado que comprende por lo menos tres bloques de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno consecutivos.

Como se usa en esta memoria, consecutivo indica tres bloques secuenciales consecutivos de polímero cónico, donde no intervienen bloques de homopolímero. Como se mencionó anteriormente, los bloques de polímero cónico contienen una mezcla de monovinilareno y dieno conjugado.

5 Los materiales de partida básicos y condiciones de polimerización para la preparación de copolímeros de bloque de dieno conjugado/monovinilareno son divulgados en los documentos de patente de EE.UU. nos. 4,091,053; 4,584,346; 4,704,434; 4,704,435; 5,227,419 y 6,096,828.

10 Los dienos conjugados adecuados que pueden ser usados en los copolímeros de bloque incluyen aquellos que tienen 4 a 12 átomos de carbono por molécula, prefiriéndose aquellos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de tales compuestos adecuados incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-butil-1,3-octadieno, y mezclas de los mismos. Los dienos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno, más preferiblemente 1,3-butadieno.

15 Los compuestos adecuados de monovinilareno que pueden ser usados en los copolímeros de bloque incluyen aquellos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono por molécula, preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de tales compuestos adecuados incluyen estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-etilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-decilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(4-fenil-n-butil)-estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, y mezclas de los mismos. El estireno es el compuesto preferido de monovinilareno.

Preferiblemente el monómero de monovinilareno está presente en el copolímero de bloque final en una cantidad desde 61 a 64 por ciento en peso, sobre la base del peso total del copolímero de bloque final.

20 Preferiblemente el monómero de dieno conjugado está presente en el copolímero de bloque final en una cantidad desde 36 a 39 por ciento en peso, sobre la base del peso total del copolímero de bloque final.

Preferiblemente el copolímero de bloque contiene por lo menos tres bloques de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno consecutivos, que son incorporados secuencialmente dentro del copolímero de bloque sin intervención de bloques de homopolímero.

25 La cantidad de cada monómero en el bloque de polímero cónico puede variar ampliamente, dependiendo de las características particulares deseadas. Generalmente, el monovinilareno estará presente en cada bloque de polímero cónico en una cantidad desde 2 a 18 por ciento en peso sobre la base del peso total del copolímero de bloque final, preferiblemente de 3 a 16 por ciento en peso.

30 Generalmente, el dieno conjugado estará presente en cada bloque de polímero cónico en una cantidad desde 8 a 17 por ciento en peso, sobre la base del peso total del copolímero de bloque final, preferiblemente de 9 a 16 por ciento en peso.

Todo el monómero de dieno conjugado presente en el copolímero de bloque final es incorporado dentro de los bloques de polímero cónico.

35 La cantidad relativa de cada monómero en el bloque de polímero cónico puede variar también ampliamente, dependiendo de las características particulares deseadas. Preferiblemente el dieno conjugado estará presente en cada bloque de polímero cónico en una cantidad desde 0.6 partes a 4 partes por parte de monovinilareno en el bloque de polímero cónico, más preferiblemente de aproximadamente 0.7 partes a aproximadamente 3.5 partes por parte de monovinilareno.

40 La cantidad del iniciador empleado depende del peso molecular de bloque creciente o del polímero deseados, como es conocido en la técnica, y es determinable fácilmente, haciendo la concesión debida para trazas de venenos en las corrientes de alimentación. Generalmente, el iniciador estará presente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 0.01 phm (partes en peso por cien partes en peso del monómero total) a aproximadamente 1.0 phm, preferiblemente aproximadamente 0.01 phm a aproximadamente 0.5 phm, y más preferiblemente de 0.01 phm a 0.2 phm.

45 En el diluyente de hidrocarburo pueden emplearse pequeñas cantidades de compuestos orgánicos polares, tales como éteres, tioéteres, y aminas terciarias, para mejorar la efectividad del iniciador y aleatorizar por lo menos parte del monómero de monovinilareno en una carga mixta de monómero. Actualmente se prefiere el tetrahidrofurano. Cuando se emplea, el compuesto orgánico polar está presente en una cantidad suficiente para mejorar la efectividad del iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea tetrahidrofurano para mejorar la efectividad del iniciador, el tetrahidrofurano está presente generalmente en una cantidad en el intervalo desde aproximadamente 0.01 a aproximadamente 1.0 phm, preferiblemente de aproximadamente 0.02 a aproximadamente 1.0 phm.

55 El proceso de polimerización es llevado a cabo en un diluyente de hidrocarburo a cualquier temperatura adecuada, en el intervalo desde -100 °C a 150 °C, preferiblemente de 0 °C a 150 °C, a presiones suficientes para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en la fase líquida. Los diluyentes preferidos de hidrocarburo incluyen parafinas lineales o cíclicas. Los ejemplos típicos incluyen pentano, hexano, octano, ciclopentano ciclohexano y mezclas de

los mismos. Actualmente se prefiere el ciclohexano. La polimerización es llevada a cabo en ausencia sustancial de oxígeno y agua, preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte.

5 Cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros es polimerizada bajo condiciones de polimerización en solución, tales que la polimerización de cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros está sustancialmente completa antes de cargar la carga subsiguiente.

Las secuencias de carga típicas de iniciador, monómero y mezcla de monómero incluyen, pero no están limitadas a, las siguientes:

Modo A

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- 10 (ii) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (iv) agente de acoplamiento;

Modo B

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- 15 (ii) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (v) agente de acoplamiento;

Modo C

- 20 (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (v) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- 25 (vi) agente de acoplamiento;

Modo D

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- 30 (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (v) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (vi) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (vii) agente de acoplamiento;

Modo E

- 35 (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,

- (v) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (vi) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (vii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (viii) agente de acoplamiento.

5 Modo F

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y

10 (v) agente de acoplamiento;

Modo G

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,

15 (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,  
 (v) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y  
 (vi) agente de acoplamiento;

Modo H

- (i) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (ii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- (iii) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (iv) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (v) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (vi) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y

25 (vii) agente de acoplamiento.

La mezcla de monómeros puede ser mezclada previamente y cargada como una mezcla, o los monómeros pueden ser cargados simultáneamente. En el paso (i) el iniciador puede ser añadido antes o después de la carga del monómero de monovinilareno. En operaciones a gran escala puede ser deseable añadir el monómero de monovinilareno antes de la adición del iniciador en el paso (i). En pasos subsiguientes que contienen iniciador, el iniciador debería ser añadido antes al monómero o mezcla de monómeros.

30 Antes del acoplamiento, las cadenas típicas de polímero preparado mediante las polimerizaciones secuenciales descritas anteriormente, incluyen lo siguiente:

Modo A

S1 -S2 -B1/S3 -Li

35 S2 -B1/S3 -Li

Modo B

S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -Li

S2 -B1/S3 -B2/S4 -Li

Modo C

S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -Li

S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -Li

Modo D

S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -B4/S6 -Li

5 S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -B4/S6 -Li

Modo E

S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -B4/S6 -B5/S7 -Li

S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -B4/S6 -B5/S7 -Li

Modo F

10 S1 -B1/S2 -B2/S3 -B3/S4 -Li

B1 /S2 -B2/S3 -B3/S4 -Li

Modo G

S1 -B1/S2 -B2/S3 -B3/S4 -B4/S5 -Li

B1 /S2 -B2/S3 -B3/S4 -B4/S5 -Li

15 Modo H

S1 -B1/S2 -B2/S3 -B3/S4 -B4/S5 -B5/S6 -Li

B1 /S2 -B2/S3 -B3/S4 -B4/S5 -B5/S6 -Li

donde S1 y S2 son bloques de monovinilareno, los bloques de B1/S2, B2/S3 etc. son bloques cónicos que contienen una mezcla de monovinilareno y dieno conjugado, y Li es un residuo de un iniciador de metal monoalcalino.

20 Preferiblemente las cadenas de polímero

(X) S1 -S2 -B1 /S3 -B2 /S4 -B3 /S5 -Li

(Y) S2 -B1 /S3 -B2 /S4 -B3 /S5 -Li

son preparadas de acuerdo con el Modo C.

25 Los copolímeros (c) de bloque preferidos en particular comprenden (o consisten en) por lo menos una cadena (X') de polímero de la fórmula S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 ~, en donde S1, S2, B1/S3, B2/S4, B3/S5 son como se definió aquí anteriormente y ~ es el enlace al agente de acoplamiento.

En las fórmulas (X) y (Y), el peso total de los bloques S1 y S2 puede ser de 30 % en peso a 70 % en peso (o preferiblemente de 35 % en peso a 65 % en peso) de X, y S2 puede ser de 15 % en peso a 45 % en peso (o preferiblemente de 17 % en peso a 40 % en peso) de Y.

30 El promedio aritmético de peso molecular Mn de la cadena (X) o (X') de polímero - antes del acoplamiento - es preferiblemente 65.000 a 100.000 g/mol.

El promedio aritmético de peso molecular Mn del bloque S1 de la cadena (X) de polímero es preferiblemente 20.000 a 40.000 g/mol.

35 El promedio aritmético de peso molecular Mn del bloque S2 de la cadena (X) de polímero es preferiblemente 10.000 a 20.000 g/mol.

El promedio aritmético de peso molar Mn es determinado mediante GPC (solvente: tetrahidrofurano, poliestireno como estándar de polímero) con detección por UV de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03.

40 El agente de acoplamiento es añadido después de que está completa la polimerización. Los agentes de acoplamiento adecuados incluyen los compuestos de di- o multivinilareno, di- o multiepóxidos, di- o multiisocianatos, di- o multiiminas, di- o multialdehídos, di- o multicetonas, compuestos de alcoxi estaño, di- o multihaluros, particularmente haluros de silicio y halosilanos, mono-, di-, o multianhídridos, di-, o multiésteres, preferiblemente los ésteres de monoalcoholes con ácidos policarboxílicos, diésteres que son ésteres de alcoholes monohídricos con

ácidos dicarboxílicos, diésteres que son ésteres de ácidos monobásicos con polialcoholes tales como glicerol, y similares, y mezclas de dos o más de tales compuestos.

5 Los agentes de acoplamiento multifuncionales útiles incluyen aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado y similares o mezclas de ellos. El agente de acoplamiento preferido actualmente es aceite vegetal epoxidado. Actualmente se prefiere el aceite de soja epoxidado.

10 Puede emplearse cualquier cantidad efectiva del agente de acoplamiento. Mientras no se cree que la cantidad sea crítica, generalmente una cantidad estequiométrica de metal alcalino respecto al polímero activo, tiende a promover el máximo acoplamiento. Sin embargo, pueden usarse más o menos cantidades de las estequiométricas, para eficiencia de acoplamiento variable, cuando se desee para productos particulares. Típicamente, la cantidad total de agente de acoplamiento empleado en la polimerización está en el intervalo desde aproximadamente 0.1 phm a aproximadamente 20 phm, preferiblemente de aproximadamente 0.1 phm a aproximadamente 5 phm, y más preferiblemente 0.1 phm a 2 phm.

15 Después de completarse la reacción de acoplamiento, la mezcla de reacción de polimerización puede ser tratada con un agente de terminación tal como agua, alcohol, fenoles o ácidos mono-dicarboxílicos alifáticos saturados lineales, para retirar el metal alcalino del copolímero de bloque y para controlar el color. El agente preferido de terminación es agua y dióxido de carbono.

20 El cemento de polímero (polímero en solvente de polimerización) contiene usualmente aproximadamente 10 a 40 por ciento en peso de sólidos, más usualmente 20 a 35 por ciento en peso de sólidos. El cemento de polímero puede ser sometido a evaporación instantánea para evaporar una porción del solvente, de modo que se incremente el contenido de sólidos hasta una concentración de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de sólidos, seguido por secado en horno al vacío o en extrusor de volatilización, para retirar el solvente remanente.

Los copolímeros (c) de bloque adecuados están disponibles comercialmente como resinas K KR20 y KRDEV034A de Ineos Styrolution GmbH, Alemania.

Componente (d)

25 A los compuestos para moldeo de acuerdo con la invención pueden añadirse diferentes aditivos y/o ayudas de procesamiento (d) (= componente (d)), en cantidades desde 0.01 a 5 % en peso, como asistentes y aditivos de procesamiento. Los aditivos y/o ayudas de procesamiento (d) adecuados incluyen todas las sustancias empleadas habitualmente para el procesamiento o acabado de los polímeros.

30 Los ejemplos incluyen, por ejemplo, tintes, pigmentos, colorantes, fibras/agentes de relleno, antiestáticos, antioxidantes, estabilizantes para la mejora de la estabilidad térmica, estabilizantes para incrementar la fotoestabilidad, estabilizantes para mejorar la resistencia a la hidrólisis y resistencia química, agentes contra la descomposición térmica, agentes dispersantes, y en particular lubricantes externos/internos que son útiles para la producción de cuerpos/artículos moldeados.

35 Estos aditivos y/o ayudas de procesamiento pueden ser mezclados en cualquier etapa de la operación de manufactura, pero preferiblemente en una etapa temprana, con objeto de aprovechar pronto los efectos estabilizantes (u otros efectos específicos) de la sustancia añadida.

Preferiblemente, el componente (d) es por lo menos un lubricante, antioxidante y/o pigmento.

40 Los lubricantes/deslizantes y agentes desmoldantes adecuados incluyen ácidos esteáricos, estearil alcohol, ésteres esteáricos, ceras de amida (bisestearilamida, en particular etilenbisestearilamida), ceras de poliolefina y/o generalmente ácidos grasos superiores, derivados de los mismos y correspondientes mezclas de ácidos grasos que comprenden 12 a 30 átomos de carbono.

45 Los ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen antioxidantes fenólicos monocíclicos o policíclicos con impedimento estérico, que pueden comprender antioxidantes fenólicos cíclicos que pueden comprender diferentes sustituciones y pueden también tener puentes de sustituyentes. Estos incluyen no sólo compuestos monoméricos sino también compuestos oligoméricos, que pueden estar contruidos de una pluralidad de unidades fenólicas. También son adecuadas hidroquinonas y análogos de hidroquinona, dado que son compuestos sustituidos, y también antioxidantes a base de tocoferoles y derivados de los mismos.

50 También es posible usar mezclas de diferentes antioxidantes. En principio, es posible usar cualesquier compuestos que son habituales en el comercio o adecuados para copolímeros de estireno, por ejemplo, antioxidantes de la serie Irganox. Adicionalmente a los antioxidantes fenólicos citados anteriormente a modo de ejemplo, también es posible usar los denominados coestabilizantes, en particular coestabilizantes que contienen fósforo o azufre.

Estos coestabilizantes que contienen fósforo o azufre son conocidos por aquellos expertos en la técnica.

Para aditivos y/o ayudas de procesamiento adicionales, véase, por ejemplo "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 6ª edición, Hanser Publ., Múnich, 2009. En las páginas 23 a 26 del documento WO 2014/170406 se mencionan ejemplos específicos de aditivos y/o ayudas de procesamiento adecuados.

Prepara de composición termoplástica para moldeo

- 5 La composición termoplástica para moldeo de la invención puede ser producida a partir de los componentes (a), (b), (c) y, si está presente (d), y opcionalmente polímeros (TP) adicionales, mediante cualquier método conocido. Sin embargo, es preferible cuando los componentes son mezclados previamente y mezclados mediante mezcla en estado fundido, por ejemplo extrusión conjunta, preferiblemente con un extrusor de tornillo gemelo, amasado o enrollamiento de los componentes. La mezcla en estado fundido es realizada generalmente a temperaturas en el intervalo desde 180 °C a 250 °C, preferiblemente de 190 °C a 220 °C.

- 10 Las composiciones termoplásticas para moldeo de acuerdo con la invención tienen tasas de flujo en estado fundido (MFI) - frecuentemente en el intervalo de 60 a 100 g/10 min (ISO 1133, 220 °C/10 kg de carga) - y pueden ser procesadas fácilmente, y son adecuadas para la preparación de artículos voluminosos y/o con paredes delgadas. Tienen además buenas propiedades mecánicas y térmicas. Además, el contenido de monómero residual de las composiciones de la invención, es muy bajo.

- 15 Un objeto adicional de la invención es el uso de la composición termoplástica para moldeo de la invención, para la producción de artículos moldeados, en particular artículos voluminosos y/o de pared delgada.

- 20 El procesamiento puede ser llevado a cabo usando los procesos conocidos para el procesamiento de termoplasto, en particular la producción puede ser efectuada mediante termoformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado, moldeo por soplado, moldeo por compresión, sinterización por presión, embutición o sinterización; se prefiere el moldeo por inyección.

- 25 Se prefiere el uso de la composición termoplástica para moldeo de acuerdo con la invención, para aplicaciones en el sector automotriz, doméstico o de la salud, preferiblemente para máquinas de moldeo de alto rendimiento, en particular para artículos voluminosos y/o intrincados de pared delgada, tales como cuerpos de enfriador y carcasas de lavadoras, secadores, aires acondicionados o teléfonos móviles y objetos decorativos grandes, donde el llenado es un problema debido al bajo flujo.

La invención es ilustrada adicionalmente mediante los ejemplos y las reivindicaciones.

### Ejemplos

Métodos de prueba

- 30 Masa molar  $M_w$

El promedio ponderado de masa molar  $M_w$  es determinado mediante GPC (solvente: tetrahidrofurano, poliestireno como estándar de polímero) con detección por UV de acuerdo con DIN 55672-1:2016-03.

Índice de fluidez (MFI) o Rata de flujo volumétrico en estado fundido (MFR)

- 35 Las pruebas de MFI/MFR de las muestras fueron realizadas de acuerdo con la norma ISO 1133 a 220 °C/10 kg de carga y a 200 °C/5 kg de carga, mediante uso de una máquina de MFI de CEAST, Italia.

Prueba de ensayo de resiliencia Izod (NIIS)

Las pruebas de impacto Izod con ejecutadas sobre especímenes agujereados (norma ASTM D 256) usando un instrumento de CEAST, Italia.

Prueba de Resistencia a la Tracción (TS) y Módulo de Tensión (TM)

- 40 Las pruebas de tensión (ISO 527) de las mezclas fueron llevadas a cabo a 23 °C usando una Universal Testing Machine (UTM) de Instron, Reino Unido.

Prueba de Resistencia a la Flexión (FS) y Módulo de Flexión (FM)

Las pruebas de flexión de las mezclas (ISO 178) fueron llevadas a cabo a 23 °C usando una UTM de Lloyd Instruments, Reino Unido.

- 45 Temperatura de deflexión por calor (HDT)

La prueba de temperatura de deflexión por calor fue ejecutada con especímenes moldeados por inyección (norma ASTM D 648) usando un instrumento Zwick Roell GmbH.

Temperatura de ablandamiento VICAT (VST)

## ES 2 901 680 T3

La prueba de temperatura de ablandamiento Vicat fue ejecutada sobre especímenes de prueba moldeados por inyección (norma ASTM D 1525 -09) usando una máquina Zwick Roell GmbH. La prueba es llevada a cabo a una tasa de calentamiento de 120 °C/hr (método B) a cargas de 50 N.

Dureza Rockwell (RH)

- 5 La dureza del espécimen de prueba moldeado por inyección (ISO - 2039/2-11) fue probada usando un equipo de prueba de dureza Rockwell.

Materiales usados:

Componente (a)

- 10 Copolímero (a-1) aleatorio de estireno y acrilonitrilo con una relación de estireno a acrilonitrilo polymerizados de 73:27, con un promedio ponderado de peso molecular Mw de 100,000 g/mol y una tasa de flujo volumétrico en estado fundido (MVR) (220 °C/10 kg de carga) de 75 g/10 minutos, producido mediante polimerización en solución por radicales libres.

Componente (b)

Látex (s-b1) de caucho de butadieno, de partícula fina

- 15 El látex (s-b1) de caucho de butadieno, de partícula fina que es usado para el paso de aglomeración fue producido mediante polimerización en emulsión, utilizando tert-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena y persulfato de potasio como iniciador, a temperaturas de 60 ° a 80 °C. La adición de persulfato de potasio marcó el comienzo de la polimerización. Finalmente, el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partícula fina fue enfriado por debajo de 50 °C y los monómeros que no reaccionaron fueron retirados parcialmente bajo vacío (200 a 500 mbar) 50 °C, lo cual define el final de la polimerización. Después se determinaron los sólidos del látex (en % en peso),  
20 mediante evaporación de una muestra a 180 °C durante 25 min. en una cabina de secado. La conversión de monómero es calculada a partir de los sólidos de látex medidos. El látex (s-b1) de caucho de butadieno se caracteriza por los siguientes parámetros, véase la tabla 1.

Látex s-b1-1

- 25 No se usa semilla de látex. Como emulsificante se usa la sal de potasio de una rosina desproporcionada (cantidad de deshidroabietato de potasio: 52 % en peso, abietato de potasio: 0 % en peso) y como sal se usa pirofosfato de tetrasodio.

Tabla 1: Composición del látex s-b1 de caucho de butadieno

Látex	s-b1-1
Monómero de butadieno/estireno	90/10
Látex semilla (% en peso sobre la base de los monómeros)	./.
Emulsificante (% en peso sobre la base de los monómeros)	2.80
Persulfato de potasio (% en peso sobre la base de los monómeros)	0.10
Persulfato de potasio descompuesto (partes por 100 partes de sólidos de látex)	0.068
Sal (% en peso sobre la base de los monómeros)	0.559
Cantidad de sal respecto al peso de sólidos del látex de caucho	0.598
Conversión de monómero (%)	89.3
Dw (nm)	87
pH	10.6

Contenido de sólidos del látex (% en peso)	42.6
K	0.91

$$K = W * ( 1 - 1.4 * S ) * Dw$$

W = Persulfato de potasio descompuesto [partes por 100 partes de caucho]

5 S = cantidad de sal en porcentaje, respecto al peso de sólidos del látex de caucho

Dw = promedio ponderado de tamaño de partícula (= mediana de diámetro de partícula D<sub>50</sub>) del látex (s-b1) de caucho de butadieno de partícula fina

Producción de los látex (b1) de caucho de butadieno aglomerados, de partícula gruesa

10 La producción de los látex (b1) de caucho de butadieno aglomerados, de partícula gruesa fue ejecutada con las cantidades especificadas mencionadas en la Tabla 2. Primero se suministró el látex (s-b1) de caucho de butadieno de partícula fina a 25 °C y se ajustó, si fuese necesario, con agua desionizada hasta una cierta concentración, y se agitó. A esta dispersión se añadió una cantidad de anhídrido acético sobre la base de 100 partes de los sólidos del látex (s-b1) de caucho de butadieno de partícula fina, como mezcla acuosa recientemente producida, con una

15 concentración de 4.58 % en peso y se agitó la totalidad de la mezcla durante 60 segundos. Después de esto, se llevó a cabo la aglomeración durante 30 minutos sin agitación. A continuación se añadió al látex aglomerado KOH como una solución acuosa al 3 a 5 % en peso, y se mezcló agitando. Después de la filtración a través de un filtro de 50 µm, se determinó la cantidad de coagulado como masa sólida sobre la base de 100 partes de sólidos del látex (s-b1) de caucho de butadieno de partícula fina. Se determinó el contenido de sólidos del látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado, el valor de pH y la mediana de diámetro de partícula en peso D<sub>50</sub>.

20 Tabla 2: Producción de los látex (b1) de caucho de aglomerados, de partícula gruesa

Látex b1		b1-1	b1-2
Látex s-b1 usado		s-b1-1	s-b1-1
Concentración de látex s-b1 antes de la aglomeración	% en peso	37.4	37.4
Cantidad de anhídrido acético	partes	0.90	0.91
Cantidad de KOH	partes	0.81	0.82
Concentración de solución de KOH	% en peso	3	3
Contenido de sólidos del látex A1	% en peso	32.5	32.5
Coagulado	partes	0.01	0.00
pH		9.0	9.0
D <sub>50</sub>	nm	315	328

Producción de los copolímeros (b) injertos

25 Se diluyeron con agua 59.5 partes en peso de mezclas de los látex b1-1 y b1-2 de caucho de butadieno aglomerados, de partícula gruesa (relación 50 : 50, calculada como sólidos de los látex (b1)) de caucho, hasta un contenido de sólidos de 27.5 % en peso y se calentó a 55 °C. Se añadieron 40.5 partes en peso de una mezcla que consiste en 72 partes en peso de estireno, 28 partes en peso de acrilonitrilo y 0.4 partes en peso de tert-dodecilmercaptano, en 3 horas 30 minutos. Al mismo tiempo cuando inició la alimentación de monómero, se inició la polimerización mediante alimentación de 0.15 partes en peso de cumeno hidroperóxido junto con 0.57 partes en peso de una sal de potasio de rosina desproporcionada (cantidad de deshidroabietato de potasio: 52 % en peso,

5 abietato de potasio: 0 % en peso) como solución acuosa, y separadamente una solución acuosa de 0.22 partes en peso de glucosa, 0.36 % en peso de pirofosfato de tetrasodio y 0.005 % en peso de sulfato de hierro (II) en un periodo de 3 horas 30 minutos. Se incrementó la temperatura de 55 a 75 °C en un periodo de 3 horas 30 minutos después del inicio de alimentación de los monómeros. La polimerización fue llevada a cabo durante 2 horas adicionales a 75 °C y después se enfrió a temperatura ambiente el látex de caucho injerto (= copolímero (b) injerto). El látex de caucho injerto fue estabilizado con aproximadamente 0.6 partes en peso de un antioxidante fenólico, fue precipitado con ácido sulfúrico, lavado con agua y el polvo injerto húmedo fue secado a 70 °C (humedad residual menor de 0.5 % en peso).

El producto obtenido es copolímero (b-1) injerto.

10 Componente (c)

c-1: K-resin® KR20, un copolímero de bloque de estireno butadieno (contenido de estireno 62 % en peso) de Ineos Styrolution, Alemania.

c-2: K-resin® KRDEV034A, un copolímero de bloque de estireno butadieno (contenido de estireno 62 % en peso) de Ineos Styrolution, Alemania.

15 Componente (d)

d-1	Etilen bis estearamida
d-2	Polidimetil siloxano
d-3	Diestearil pentaeritrol difosfito (SPEP)
d-4	Estearato de magnesio
d-5	Óxido de magnesio

Composiciones termoplásticas para moldeo

20 Se mezclaron copolímero (a-1) de SAN, copolímero (b-1) injerto, y copolímero SBC de bloque (c-1) o (c-2), y los componentes (d) mencionados anteriormente (para la composición véase la Tabla 3, tamaño del lote 5 kg) durante 2 minutos en un mezclador de alta velocidad, para tener buena dispersión y una premezcla uniforme, y después se mezcló en estado fundido dicha premezcla en un extrusor de tornillo gemelo a una velocidad de 80 rpm y usando un perfil creciente de temperatura desde 190 a 220 °C para las diferentes zonas del barril. Las cuerdas extrudidas fueron enfriadas en un baño de agua, secadas al aire y transformadas en pellas. Los especímenes estándar de prueba de la mezcla obtenida fueron moldeados por inyección a una temperatura de 190 a 230 °C y se prepararon  
25 especímenes de prueba.

Tabla 3 Composición (en % en peso) de mezclas de prueba

Componentes	Ejemplo No.				
	1	2*	3	4	5
b-1	19.6	24.5	9.8	14.7	14.7
a-1	68.5	73.4	68.5	68.5	63.6
c-1	---	---	19.6	14.7	19.6
c-2	9.8	---	---	---	---
Aditivos					
(d-1)	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47

## ES 2 901 680 T3

Componentes	Ejemplo No.				
	1	2*	3	4	5
(d-2)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(d-3)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(d-4)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
(d-5)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
* composición no de acuerdo con las reivindicaciones					

En las Tablas 4 y 5 se presentan los contenidos de monómero residual y solvente y las propiedades mecánicas, térmicas y de flujo de las mezclas probadas.

Tabla 4 Análisis de monómero residual

Ejemplo No.	Monómero/solvente (ppm)			
	AN	Tolueno	Etilbenceno	Estireno
2*	20	117	15	1067
3	20	105	11	567
4	19	103	13	737
5	16	89	0	640

5

Los contenidos de monómero residual y de solvente de los Ejemplos 3 a 5 de la invención son menores, comparados con el Ejemplo 2\* Comparativo sin copolímeros de bloque SBC.

Tabla 5 Perfil de propiedades de las mezclas probadas

Propiedades	Unidad	Ejemplo No.				
		1	2*	3	4	5
Por FTIR	% AN	24.9	24.8	24.9	24.5	21.2
	% BD	12.8	12.2	11.6	12.8	14.3
	% ST	62.3	63.0	63.5	62.7	64.5
Rata de flujo en estado fundido	g/ 10 min	61	39	98	75	85
Prueba de ensayo de resiliencia Izod 6.4 mm	kg.cm/cm	21.5	16	5	10	11
Prueba de ensayo de resiliencia Izod 3.2 mm	kg.cm/cm	26	23.5	5	15.5	15
Resistencia a la tracción	kg/cm <sup>2</sup>	475	500	510	490	435

## ES 2 901 680 T3

Propiedades	Unidad	Ejemplo No.				
		1	2*	3	4	5
Módulo de tensión	kg/cm <sup>2</sup>	27775	29200	30199	29387	27250
Elongación de ruptura	%	32	26	25	33	40
Resistencia a la Flexión	kg/cm <sup>2</sup>	767	832	815	817	739
Módulo de Flexión	kg/cm <sup>2</sup>	26154	29100	28081	28325	25196
Dureza Rockwell	Escala R	103	108	103	105	100
HDT, 1.8 MPa, recocido	°C	98	100	99	97	100
VST	°C	96	101	94	95	93

La mezcla de acuerdo con el Ejemplo 3 muestra una Rata de flujo en estado fundido muy alta de 98 g/10 min, que es extraordinaria en comparación con las mezclas de ABS de la técnica previa. Además, dicha mezcla muestra suficientes propiedades de impacto y otras propiedades mecánicas y térmicas requeridas para aplicaciones en el sector automotriz, doméstico y de salud.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Composición termoplástica para moldeo, que comprende los componentes a, b, c y d:
  - (a) 50 a 80 % en peso de por lo menos un copolímero (a) de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso desde 78:22 a 65:35, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo sean reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso) por metil metacrilato, anhídrido maleico, N-fenilmaleimida y/o 4-fenilestireno;
 

5 en donde el copolímero (a) tiene un promedio ponderado de masa molar  $M_w$  de 80,000 a 250,000 g/mol;
  - (b) 8 a 25 % en peso de por lo menos un copolímero (b) injerto que consiste en 15 a 60 % en peso de una funda (b2) injerta y 40 a 85 % en peso de un sustrato injerto - un látex de caucho de butadieno aglomerado - (b1), donde (b1) y (b2) suman hasta 100 % en peso, obtenido mediante polimerización en emulsión de
 

10 estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 95:5 a 65:35 para obtener una funda (b2) injerta, siendo posible que el estireno y/o acrilonitrilo sean reemplazados parcialmente (menos de 50 % en peso) por alfa-metilestireno, metil metacrilato, anhídrido maleico o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos,

en presencia de por lo menos un látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado, con una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de 150 a 800 nm,
  - 15 donde el látex (b1) de caucho aglomerado es obtenido mediante aglomeración de por lo menos un látex (s-b1) de caucho de butadieno de partida, que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de igual a o menos de 120 nm, preferiblemente igual a o menos de 110 nm;
  - (c) 8 a 30 % en peso de por lo menos un copolímero (c) de bloque de dieno conjugado/monovinilareno acoplado que comprende uno o más bloques de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el
 

20 copolímero de bloque final - todo el dieno conjugado es incorporado dentro del bloque de polímero cónico, y - sobre la base del peso total del copolímero de bloque final - el monovinilareno está presente en una cantidad de 58 a 68 % en peso, preferiblemente 61 a 64 % en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 32 a 42 % en peso, preferiblemente 36 a 39 % en peso; y
  - (d) 0 a 5 % en peso de otros aditivos y/o ayudas de proceso (d);
 

25 donde los componentes a, b, c, y, si está presente d, totalizan 100 % en peso.
2. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:
  - 60 a 75 % en peso de componente (a),
  - 8 a 20 % en peso de componente (b),
  - 8 a 25 % en peso de componente (c),
 

30 0 a 5 % en peso de componente (d).
3. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que comprende:
  - 60 a 70 % en peso de componente (a),
  - 8 a 17 % en peso de componente (b),
  - 9 a 22 % en peso de componente (c),
 

35 0 a 5 % en peso de componente (d).
4. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero (a) es un copolímero de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso desde 75:25 a 70:30, preferiblemente 74:26 a 72:28.
- 40 5. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde  $M_w$  del copolímero (a) es 90,000 a 150,000 g/mol, preferiblemente 90,000 a 120,000 g/mol.
6. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la funda (b2) injerta de copolímero (b) injerto es obtenida mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 80:20 a 65:35, preferiblemente 74:26 a 70:30.
- 45 7. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el látex (b1) de caucho de butadieno aglomerado de copolímero (b) injerto tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $D_{50}$  de 200 a 600 nm, preferiblemente 250 a 500 nm, más preferiblemente 300 a 400 nm.

8. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde - sobre la base del peso total del copolímero de bloque final (c) - el monovinilareno está presente en una cantidad de 61 a 64 % en peso y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 36 a 39 % en peso.
- 5 9. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el copolímero (c) de bloque comprende por lo menos tres, preferiblemente tres, bloques consecutivos de polímero cónico de dieno conjugado/monovinilareno.
10. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en el copolímero (c) de bloque, el dieno conjugado es 1,3-butadieno y el monovinilareno es estireno.
- 10 11. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en cada bloque individual de polímero cónico de copolímero (c) de bloque, el monovinilareno está presente en una cantidad desde 2 a 18 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de bloque final, y el dieno conjugado está presente en una cantidad desde 8 a 17 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de bloque final.
12. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el copolímero (c) comprende por lo menos una cadena de polímero de la fórmula S1-S2-B1/S3-B2/S4-B3/S5-,
- 15 en donde S1 y S2 son bloques de monovinilareno, los bloques B1/S3, B2/S4, B3/S5 son bloques cónicos que contienen una mezcla de monovinilareno y dieno conjugado, y ~ es el enlace al agente de acoplamiento.
13. Composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde en cada bloque de polímero cónico de copolímero (c) de bloque, el dieno conjugado está presente en el bloque de polímero cónico en una cantidad desde 0.6 partes a 4 partes por parte de monovinilareno.
- 20 14. Proceso para la preparación de la composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, mediante mezcla en estado fundido de los componentes (a), (b), (c) y, si está presente (d), a temperaturas en el intervalo desde 180 °C a 250 °C.
15. Uso de composiciones termoplásticas para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de artículos moldeados, en particular artículos voluminosos y/o con pared delgada, tales como cuerpos de enfriadores y carcasas de lavadoras, secadores, aires acondicionados o teléfonos móviles.
- 25 16. Artículos moldeados hechos de la composición termoplástica para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
17. Uso de composiciones termoplásticas para moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para aplicaciones en el sector automotriz, doméstico y de salud.