

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 797**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 25/16 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2019 PCT/EP2019/053514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2019 WO19158564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2019 E 19703376 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2023 EP 3752561**

54 Título: **Composición de moldeo de ABS resistente a altas temperaturas**

30 Prioridad:

16.02.2018 EP 18157105

16.04.2018 EP 18167450

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

13.10.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;
MICHELS, GISBERT;
LEE, KWANHEE;
MADHAV, SHRIDHAR;
GEVARIA, KIRIT y
DEBATA, NIRMALENDU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 950 797 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de moldeo de ABS resistente a altas temperaturas

- 5 La invención se refiere a composiciones de moldeo de ABS termoplásticas que presentan una ultra alta resistencia al calor junto con buenas propiedades mecánicas, un procedimiento para su preparación y sus usos, en particular en el sector de la automoción, la electrónica y el sector doméstico o sanitario.
- 10 Las industrias automotrices utilizan ampliamente plásticos de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) por sus características como buena estética, estabilidad dimensional, resistencia al impacto, propiedades mecánicas bien equilibradas, resistencia química y facilidad de procesado. Además del sector de la automoción, el ABS encuentra aplicaciones en los sectores de la electrónica, el hogar y la salud. Cuando se considera el sector automotriz, los componentes ABS se utilizan principalmente en aplicaciones exteriores e interiores, muchas de las cuales exigen una alta resistencia al calor junto con buenas propiedades mecánicas. La resistencia al calor de los ABS modificados de manera convencional (p. ej., mediante la adición de ingredientes con base de antimonio) a menudo no cumple con los estrictos requisitos identificados por la industria de la automoción.
- 15 La Patente de Estados Unidos Núm. 4.994.515 describe una composición de resina resistente al calor que comprende una resina resistente al calor (A) tal como un copolímero SAN-N-PMI o un copolímero de injerto ABS-N-PMI y una resina termoplástica (B), en particular una resina de alto impacto tal como un copolímero de injerto ABS o una resina de copolímero SAN.
- 20 El documento US 5.314.950 divulga composiciones de resina resistentes al calor que comprenden un homo- o copolímero de N-(2,3-dimetilfenil)-maleimida (ejemplo con estireno) y un copolímero SAN. La mezcla puede comprender adicionalmente un copolímero de injerto elaborado a partir de dicha maleimida, butadieno, estireno y acrilonitrilo.
- 25 El documento US 5.714.541 describe una composición de resina de alta temperatura que comprende (A) un copolímero de injerto ABS con N-(2-etil-5-metil)-fenilmaleimida como comonomero de injerto adicional, y (B) una resina vinílica termoplástica, en particular un copolímero SAN que comprende una N-aril-maleimida (p. ej., N-PMI) como comonomero adicional.
- Los documentos US 5.412.036 y US 4.808.661 describen resinas ABS de alta resistencia al calor modificadas con maleimida (p. ej., N-PMI) que comprenden copolímeros de matriz SAN/N-PMI y copolímeros de injerto con SAN y N-PMI injertados en un caucho diénico (p. ej., PB o SBC).
- 30 El documento US 4.451.617 trata de mezclas que comprenden un copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMSA) y un copolímero de N-PMI/estireno o N-PMI/ α -metilestireno.
- El documento US 4.374.951 describe mezclas de polímeros de tipo ABS que comprenden un copolímero de N-PMI/estireno o N-PMI/SAN y un copolímero de matriz SAN que opcionalmente comprende adicionalmente un copolímero de injerto injertado con SAN o SAN/N-PMI.
- 35 El documento US 5.028.651 divulga una composición de resina resistente al calor que comprende como resina matriz un copolímero de injerto ABS o ABS-N-PMI (N-fenilmaleimida) (A) y un copolímero SAN (o copolímero N-PMI-SAN) (B).
- 40 El procedimiento de fabricación de tales composiciones de resina, en particular el injerto de N-aril- o alquil-maleimidadas en piezas de caucho base, requiere esfuerzos meticulosos y un control preciso, de lo contrario conducirá a la producción de resinas que tienen otras propiedades mecánicas peores.
- El documento US 6.114.442 divulga una composición de resina con base de estireno resistente al calor que comprende un copolímero de injerto ABS (A), un copolímero SAN (B) y, como componentes resistentes al calor, un copolímero SAN con base de AMS (D) (preferiblemente de 10 a 30 pp.), y/ o un copolímero SAN basado en N-PMI (E) (ejemplos 20 a 50 pp.).
- 45 El documento US 2007/0260013 divulga composiciones de resina ABS resistentes al calor que comprenden un copolímero de injerto A) con SAN injertado en polibutadieno, un copolímero SAN B) (30% en peso de AN, Mw 200.000), un terpolímero C) de estireno, MSA y N-PMI (5/ 50/45 pp.). La composición comprende adicionalmente una arcilla modificada D). El terpolímero C) se utiliza preferiblemente en cantidades de 5 a 20 pp. (ejemplo 4 pp), basándose en 100 pp. en total de los componentes A) y B).
- 50 El documento US 5,532,317 divulga composiciones de resina ABS resistentes al calor que comprenden un copolímero de injerto A) con SAN injertado en polibutadieno (ejemplo: razón de injerto 40%), un copolímero B SAN) (ejemplo: 25% en peso de AN, Mw 128.000), un terpolímero C) de estireno, N-PMI y MSA (ejemplo: 47/51/2 pp.).
- El documento US 2017/2902017 A1 divulga una composición de resina termoplástica que comprende una

ES 2 950 797 T3

composición de resina ABS resistente al calor y un copolímero SAN de bajo peso molecular (M_w 10.000 a 70.000). Se ilustran composiciones de resina ABS resistentes al calor (Exp. 6) que consisten en 30% en peso de copolímero de injerto ABS, 50% en peso de copolímero AMSAN, 20% en peso de terpolímero NPMI/S/MA; o (Exp. 7) que consiste de 30% en peso de copolímero de injerto ABS, 35% en peso de un terpolímero NPMI/S/MA, 35% en peso de copolímero SAN (M_w 100.000 a 180.000). A cada una de dichas composiciones de ABS se le añaden 3 pp. de copolímero SAN de bajo peso molecular.

Sin embargo, dichas composiciones de moldeo de ABS de la técnica anterior a menudo tienen ciertas limitaciones (p. ej., resistencia al impacto no satisfactoria) y solo pueden alcanzar temperaturas de deflexión térmica entre 90 y 100°C.

Un objeto de la invención es proporcionar composiciones de moldeo de ABS que muestren una excelente resistencia al calor para evitar la distorsión y el alabeo en las pruebas de ciclo térmico y que tengan una temperatura de deflexión térmica superior a 105°C.

Además, dichas composiciones de moldeo de ABS tendrán propiedades mecánicas optimizadas (p. ej., resistencia al impacto mejorada) y una procesabilidad mejorada. Un objetivo adicional es cumplir con los requisitos de calidad de la industria del automóvil respecto a cada uno de los componentes suministrados a la composición de ABS.

Un aspecto de la invención es una composición de moldeo termoplástica que comprende (o consiste en) los componentes A, B, C, D, E y F:

(A) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero de injerto (A) que consiste en 15 a 60% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 40 a 85% en peso de un sustrato de injerto - un látex de caucho de butadieno aglomerado - (A1), donde (A1) y (A2) suman 100% en peso, obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón ponderal de 95:5 a 65:35 para obtener una cubierta de injerto (A2), pudiendo reemplazarse parcialmente (menos de 50% en peso) el estireno y/o el acrilonitrilo por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o anhídrido maleico o mezclas de los mismos,

en presencia de al menos un látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) con un diámetro mediano de partícula en peso D_{50} de 150 a 800 nm, donde el látex de caucho aglomerado (A1) se obtiene por aglomeración de al menos un látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) que tiene un diámetro mediano de partícula en peso D_{50} igual o inferior a 120 nm, preferentemente igual o inferior a 110 nm;

(B) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero (B) de alfa-metilestireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, preferiblemente de 75:25 a 55:45, pudiendo reemplazarse parcialmente (menos de 50% en peso) el alfa-metilestireno y/o el acrilonitrilo por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;

(C) de 20 a 40% en peso de al menos un copolímero (C) de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, preferiblemente de 78:22 a 65:33, más preferiblemente de 75:25 a 70:30, más preferiblemente de 74:26 a 72:28, pudiendo reemplazarse parcialmente (menos de 50% en peso) el estireno y/o el acrilonitrilo por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;

en donde el copolímero C tiene una masa molar promedio en peso M_w de 150.000 a 300.000 g/mol;

(D) de 10 a 30% en peso de al menos un terpolímero aleatorio (D) que comprende de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un anhídrido cíclico α , β etilénicamente insaturado, de 60 a 74% en peso de unidades recurrentes de un monómero vinílico aromático y de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un monómero de maleimida;

(E) de 0,1 a 5% en peso, de al menos un copolímero en bloque elastomérico (E) que comprende al menos un bloque S que forma una fase dura e incorpora unidades de un monómero vinilaromático, y al menos un bloque elastomérico B/S que forma una fase blanda e incorpora ambas unidades de un monómero vinilaromático y de un dieno conjugado, donde S es el bloque vinilaromático y B/S es la fase blanda, en donde el bloque se construye aleatoriamente a partir de unidades de dieno y unidades vinilaromáticas, y donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es superior a 25°C, y la del bloque B/S es inferior a 25°C, y la razón en volumen de fase del bloque S al bloque B/S se selecciona de modo que la proporción de fase dura en todo el copolímero en bloque es de 1 a 40% en volumen y la proporción del dieno es inferior a 50% en peso, con respecto al total del copolímero en bloque (E);

(F) de 0 a 5% en peso de otros aditivos y/o coadyuvantes de procesado (F); donde los componentes A, B, C, D, E y, si está presente F, suman 100% en peso. El término (aproximadamente) se utiliza para mostrar que la cantidad puede ser ligeramente mayor o menor, para cumplir con la suma total de 100% en peso.

Si el componente (F) está presente, su cantidad mínima es 0,01% en peso, basándose en el compuesto de moldeo de la composición de moldeo termoplástica total. % en peso significa porcentaje en peso.

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

El diámetro mediano de partícula en peso D_{50} , también conocido como valor D_{50} de la distribución de masa integral,

ES 2 950 797 T3

se define como el valor en el que 50% en peso de las partículas tienen un diámetro menor que el valor D_{50} y 50% en peso de las partículas tienen un diámetro mayor que el valor D_{50} . En la presente solicitud, el diámetro de partícula promedio en peso D_w , en particular el diámetro mediano de partícula en peso D_{50} , se determina con una centrifuga de disco (p. ej.: CPS Instruments Inc. DC 24000 con una velocidad de rotación del disco de 24000 rpm).

- 5 El diámetro de partícula promedio en peso D_w se define mediante 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: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985 -1087-3, página 282, fórmula 8.3b):

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

n_i : número de partículas de diámetro d_i .

- 10 La suma se realiza desde el diámetro más pequeño hasta el más grande de la distribución de tamaño de partícula. Debe mencionarse que para una distribución de tamaño de partícula de partículas con la misma densidad que es el caso de los látex de caucho de partida y los látex de caucho aglomerados, el diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen D_v es igual al diámetro de tamaño de partícula promedio en peso D_w .

- 15 La masa molar promedio en peso M_w se determina mediante GPC (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como patrón de polímero) con detección UV según la norma DIN 55672-1:2016-03.

La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014-07.

A menudo, la composición de moldeo termoplástica de la invención comprende (o consiste en):

- 20 de 15 a 35% en peso de componente (A),
de 15 a 35% en peso de componente (B),
de 20 a 40% en peso de componente (C),
de 10 a 30% en peso de componente (D),
de 0,1 a 5% en peso de componente (E),
de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

- 25 Se prefiere que la composición de moldeo termoplástica comprenda (o consista en):

- 30 de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
de 0,3 a 3% en peso de componente (E),
de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

Es más preferible que la composición de moldeo termoplástica comprenda (o consista en):

- 35 de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
de 0,3 a 3% en peso de componente (E),
de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

Es preferible que la composición de moldeo termoplástica comprenda (o consista en):

- 40 de 22 a 27% en peso de componente (A),
de 22 a 26% en peso de componente (B),
de 27 a 32% en peso de componente (C),
de 17 a 22% en peso de componente (D),
de 0,3 al 2% en peso de componente (E),
45 de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

- Otro aspecto de la invención es una composición de moldeo termoplástica que comprende (o consiste en) los componentes A, B, C, D, E y F, en donde los componentes A, B, C, D, E y F se definen como antes y el componente E es reemplazado parcial o totalmente por un componente E'. El componente E' es al menos un, preferiblemente un, copolímero en bloque elastomérico (E') que es un copolímero en bloque de dieno conjugado/monovinilareno acoplado que comprende uno o más bloques de polímero en gradiente de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el copolímero en bloque final - todo el dieno conjugado se incorpora a los bloques en gradiente y, basándose en el peso total del copolímero en bloque final, el monovinilareno está presente en una cantidad de 55 a 80% en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 20 a 45% en peso.
- 50

ES 2 950 797 T3

A menudo, la composición de moldeo termoplástica según la invención comprende (o consiste en) los componentes A, B, C, D, E y F, en donde los componentes A, B, C, D, E y F se definen como antes y el componente E es reemplazado totalmente por un componente E'.

5 De acuerdo con esta realización, la composición de moldeo termoplástica comprende (o consiste en) los componentes A, B, C, D, E' y F, en donde los componentes A, B, C, D, E' y F se definen como antes.

Dicha composición de moldeo termoplástica generalmente comprende (o consiste en):

10 de 15 a 35% en peso de componente (A),
de 15 a 35% en peso de componente (B),
de 20 a 40% en peso de componente (C),
de 10 a 30% en peso de componente (D),
de 0,1 a 5% en peso de componente (E'),
de 0 a 5% en peso de componente (F), a menudo de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

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

15 de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
de 0,3 a 3% en peso de componente (E'),
de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

20 Es más preferible que la composición de moldeo termoplástica comprenda (o consista en):

25 de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
de 0,3 a 3% en peso de componente (E'),
de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

Es preferible que la composición de moldeo termoplástica comprenda (o consista en):

30 de 22 a 27% en peso de componente (A),
de 22 a 26% en peso de componente (B),
de 27 a 32% en peso de componente (C),
de 17 a 22% en peso de componente (D),
de 0,3 a 2% en peso de componente (E'),
de 0,1 a 5% en peso de componente (F).

35 Además de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F), o además de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F), la composición de moldeo termoplástica según la invención puede contener otras resinas termoplásticas (TP) sin caucho que no están compuestas por monómeros de vinilo, utilizándose tales resinas termoplásticas (TP) en cantidades de hasta 1 parte en peso, preferiblemente hasta 0,8 partes en peso y preferiblemente de manera particular hasta 0,6 partes en peso (basándose en cada caso en 100 partes en peso del total de (A), (B), (C), (D), (E) y (F) o (A), (B), (C), (D), (E) y (F)).

40 Las resinas termoplásticas (TP) como copolímero sin caucho en la composición de moldeo termoplástica según la invención que se pueden utilizar además de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F) mencionados, o los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F), incluyen por ejemplo productos de policondensación, por ejemplo, policarbonatos aromáticos, poliestercarbonatos aromáticos, poliésteres, poliamidas. Los policarbonatos, poliestercarbonatos, poliésteres y poliamidas termoplásticos adecuados son conocidos y se describen en las
45 páginas 14 a 18 del documento WO 2012/022710.

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

Componente (A)

El copolímero de injerto (A) (componente (A)) es conocido y se describe, p. ej., en los documentos WO 2012/022710, WO 2014/170406 y WO 2014/170407.

50 El copolímero de injerto (A) consiste en 15 a 60% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 40 a 85% en peso de un sustrato de injerto, un látex de caucho de butadieno aglomerado, (A1), donde (A1) y (A2) suman hasta 100% en peso.

Preferiblemente, el copolímero de injerto (A) se obtiene por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a

ES 2 950 797 T3

- una razón en peso de 80:20 a 65:35, preferiblemente de 74:26 a 70:30, para obtener una cubierta de injerto (A2), pudiéndose reemplazar el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso), preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados para la preparación de (A2)) por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o anhídrido maleico o mezclas de los mismos, en presencia de al menos un látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) con un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ de 150 a 800 nm, preferiblemente de 180 a 700 nm, más preferiblemente de 200 a 600 nm, lo más preferiblemente de 250 a 500 nm, en particular de 300 a 400 nm.
- 5
- Preferiblemente, el al menos un, preferiblemente un copolímero de injerto (A) consiste en 20 a 50% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 50 a 80% en peso de un sustrato de injerto (A1).
- 10
- Más preferiblemente, el copolímero de injerto (A) consiste en 30 a 45% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 55 a 70% en peso de un sustrato de injerto (A1).
- Lo más preferiblemente, el copolímero de injerto (A) consiste en 35 a 45% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 55 a 65% en peso de un sustrato de injerto (A1).
- 15
- Preferiblemente, el copolímero de injerto obtenido (A) tiene una estructura de núcleo-coraza; el sustrato de injerto (a1) forma el núcleo y la cubierta de injerto (A2) forma la coraza.
- Preferiblemente, para la preparación de la cubierta del injerto (A2), el estireno y el acrilonitrilo no son reemplazados parcialmente por uno de los comonómeros mencionados anteriormente; preferiblemente, el estireno y el acrilonitrilo se polimerizan solos a una razón en peso de 95:5 a 65:35, preferiblemente de 80:20 a 65:35, más preferiblemente de 74:26 a 70:30.
- 20
- El látex de caucho aglomerado (A1) se puede obtener por aglomeración de al menos un látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) que tenga un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ igual o inferior a 120 nm, preferiblemente igual o inferior a 110 nm, con al menos un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídrido acético o mezclas de anhídrido acético con ácido acético, en particular anhídrido acético, o alternativamente, por aglomeración con una dispersión de un copolímero de acrilato.
- 25
- El al menos un, preferiblemente un, látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) tiene preferiblemente un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ igual o inferior a 110 nm, en particular igual o inferior a 87 nm.
- El término "látex de caucho de butadieno" significa látex de polibutadieno producidos por polimerización en emulsión de butadieno y menos de 50% en peso (basándose en la cantidad total de monómeros utilizados para la producción de polímeros de polibutadieno) de uno o más monómeros que son copolimerizables con butadieno como comonómeros.
- 30
- Los ejemplos de tales monómeros incluyen isopreno, cloropreno, acrilonitrilo, estireno, alfa-metilestireno, alquil(C₁-C₄)estirenos, alquil(C₁-C₈)acrilatos, alquil(C₁-C₈)metacrilatos, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenzol; preferiblemente, el butadieno se utiliza 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.
- 35
- Preferiblemente, el látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) consiste en 70 a 99% en peso de butadieno y de 1 a 30% en peso de estireno.
- Más preferiblemente, el látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) consiste en 85 a 99% en peso de butadieno y de 1 a 15% en peso de estireno.
- 40
- Lo más preferiblemente, el látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) consiste en 85 a 95% en peso de butadieno y de 5 a 15% en peso de estireno.
- El látex de caucho aglomerado (sustrato de injerto) (A1) se puede obtener por aglomeración del látex de caucho de butadieno de partida mencionado anteriormente (S-A1) con al menos un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídrido acético o mezclas de anhídrido acético con ácido acético, en particular anhídrido acético.
- 45
- La preparación del copolímero de injerto (A) se describe en detalle en el documento WO 2012/022710. Este se puede preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas: α) síntesis del látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) por polimerización en emulsión, β) aglomeración del látex (S-A1) para obtener el látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) y γ) injertar el látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) para formar un copolímero de injerto (A).
- 50
- La síntesis (etapa α) de látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) se describe detalladamente en las páginas 5 a 8 del documento WO 2012/022710 A1. Preferiblemente, los látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) se producen mediante un procedimiento de polimerización en emulsión utilizando sales metálicas, en particular persulfatos (p. ej., persulfato de potasio), como iniciador y un emulsionante con base de ácido de colofonia.

ES 2 950 797 T3

- Como emulsionantes con base de resina o ácido de colofonia, estos se utilizan en particular para la producción de látex de caucho de partida mediante polimerización en emulsión que contienen sales alcalinas de los ácidos de colofonia. Las sales de los ácidos resínicos también se conocen como jabones de colofonia. Los ejemplos incluyen jabones alcalinos como sales de sodio o potasio de colofonia desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada con un contenido de ácido deshidroabiético de al menos 30% en peso y preferiblemente un contenido máximo de ácido abiético de 1% en peso. Además, se pueden utilizar jabones alcalinos como sales de sodio o potasio de resinas de sebo o aceites de sebo con un contenido de ácido deshidroabiético de preferiblemente al menos 30% en peso, un contenido máximo de ácido abiético de preferiblemente 1% en peso y un contenido de ácido graso preferiblemente inferior a 1% en peso.
- También se pueden utilizar mezclas de los emulsionantes antes mencionados para la producción de los látex de caucho de partida. Es ventajoso el uso de jabones alcalinos como sales de sodio o potasio de colofonia de caucho desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada con un contenido de ácido deshidroabiético de al menos 30% en peso y un contenido de ácido abiético de máximo 1% en peso.
- Preferiblemente, el emulsionante se añade a una concentración tal que el tamaño de partícula final del látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) que se logra es de 60 a 110 nm (peso medio del diámetro de partícula D_{50}).
- La temperatura de polimerización en la preparación de los látex de caucho de partida (S-A1) es generalmente de 25°C a 160°C, preferiblemente de 40°C a 90°C. Más detalles sobre la adición de los monómeros, el emulsionante y el iniciador se describen en el documento WO 2012/022710. Los reguladores de peso molecular, sales, ácidos y bases se pueden utilizar como se describe en el documento WO 2012/022710.
- A continuación, el látex de caucho de butadieno de partida obtenido (S-A1) se somete a aglomeración (etapa β) para obtener látex de caucho aglomerado (A1).
- La aglomeración con al menos un anhídrido de ácido se describe detalladamente en las páginas 8 a 12 del documento WO 2012/022710.
- Preferiblemente se utiliza anhídrido acético, más preferiblemente mezclado con agua, para la aglomeración. Preferiblemente, la etapa de aglomeración β) se lleva a cabo mediante la adición de 0,1 a 5 partes en peso de anhídrido acético por 100 partes de los sólidos de látex de caucho de partida.
- El látex de caucho aglomerado (A1) se estabiliza preferiblemente mediante la adición de emulsionante adicional mientras se ajusta el valor de pH del látex (A1) a un valor de pH (a 20°C) entre pH 7,5 y pH 11, preferiblemente de al menos 8, en particular preferiblemente de al menos 8,5, para minimizar la formación de coágulos y aumentar la formación de un látex de caucho aglomerado estable (A1) con un tamaño de partícula uniforme. Como emulsionante adicional, se utilizan preferiblemente emulsionantes basados en ácido de colofonia como se describe anteriormente en la etapa α). El valor del pH se ajusta mediante el uso de bases tales como solución de hidróxido de sodio o preferiblemente solución de hidróxido de potasio.
- El látex de caucho aglomerado obtenido (A1) tiene un diámetro mediano de partícula en peso D_{50} , generalmente de 150 a 800 nm, preferiblemente de 180 a 700 nm, más preferiblemente de 200 a 600 nm, más preferiblemente de 250 a 500 nm, en particular preferiblemente de 300 a 400 nm. El látex de caucho de látex aglomerado (A1) obtenido según este método es preferiblemente monomodal.
- Alternativamente, la aglomeración se puede realizar añadiendo una dispersión de un polímero de acrilato.
- Se da preferencia al uso de dispersiones de copolímeros de acrilatos de alquilo C_1 a C_4 , preferiblemente de acrilato de etilo, formando polímeros polares de 0,1 a 10% en peso de monómeros, siendo ejemplos, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilol metacrilamida y N-vinilpirrolidona. Se da preferencia particular a un copolímero de 92 a 98% en peso de acrilato de etilo y 2 a 8% en peso de metacrilamida. Si se desea, la dispersión aglomerante también puede contener más de uno de los polímeros de acrilato mencionados.
- En general, la concentración de los polímeros de acrilato en la dispersión utilizada para la aglomeración debe ser de 3 a 40% en peso. Para la aglomeración se utilizan de 0,2 a 20 partes en peso, preferiblemente de 1 a 5 partes en peso, de la dispersión aglomerante por cada 100 partes del látex de caucho, basándose el cálculo en cada caso en sólidos. La aglomeración se realiza añadiendo la dispersión aglomerante al caucho. La velocidad de adición normalmente no es crítica, y la adición suele tardar de 1 a 30 minutos a una temperatura de 20 a 90°C, preferiblemente de 30 a 75°C.
- Para la aglomeración se utilizan preferiblemente copolímeros de acrilato que tienen una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor d_{50} de 100 a 150 nm. Tales copolímeros de acrilato se describen en detalle en las páginas 8 a 14 del documento WO 2014/170406.
- En caso de aglomeración con una dispersión de un copolímero de acrilato, generalmente el sustrato de injerto obtenido (A1) tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal de partículas no aglomeradas que tienen un valor d_{50} en el rango de 80 a 120 nm y de partículas aglomeradas que tienen un valor d_{50} en el rango de 150 a 800

ES 2 950 797 T3

nm, preferiblemente de 180 a 700 nm, más preferiblemente de 200 a 600 nm, lo más preferiblemente de 250 a 500 nm.

En la etapa γ) se injerta el látex de caucho aglomerado (A1) para formar el copolímero de injerto (A). Los procedimientos de injerto adecuados se describen en detalle en las páginas 12 a 14 del documento WO 2012/022710.

El copolímero de injerto (A) se obtiene por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo - opcionalmente reemplazados parcialmente con alfa-metilestireno, metacrilato de metilo y/o anhídrido maleico - a una razón en peso de 95:5 a 65:35 para obtener una cubierta de injerto (A2) (en particular una coraza de injerto) en presencia del látex de caucho de butadieno aglomerado mencionado anteriormente (A1).

Preferiblemente, el copolímero de injerto (A) tiene una estructura de núcleo-coraza.

El procedimiento de injerto del látex de caucho aglomerado (A1) de cada tamaño de partícula se lleva a cabo preferiblemente de forma individual.

Preferiblemente, la polimerización por injerto se lleva a cabo mediante el uso de un sistema catalítico rédox, p. ej., con hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de terc-butilo como hidroperóxidos preferibles. Para los otros componentes del sistema catalítico rédox, se puede utilizar cualquier agente reductor y componente metálico conocido de la bibliografía.

Según un procedimiento de injerto preferido que se lleva a cabo en presencia de al menos un látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) con un diámetro mediano de partícula en peso D_{50} preferiblemente de 280 a 350 nm, más preferiblemente de 300 a 330 nm, en una fase inicial de tapón viscoso se añaden y polimerizan de 15 a 40% en peso, más preferiblemente de 26 a 30% en peso, del total de monómeros que se van a utilizar para la cubierta de injerto (A2), y esto va seguido de una adición y polimerización controladas de la cantidad restante de monómeros utilizados para la cubierta de injerto (A2) hasta que se consumen en la reacción para aumentar la razón de injerto y mejorar la conversión. Esto conduce a un bajo contenido de monómero volátil del copolímero de injerto (A) con una mejor capacidad de transferencia de impacto.

En el documento WO 2012/022710 se describen detalles adicionales de las condiciones de polimerización, emulsionantes, iniciadores, reguladores del peso molecular utilizados en la etapa γ) de injerto.

Componente (B)

Preferiblemente, el copolímero (B) (componente (B)) es un copolímero de alfa-metilestireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 75:25 a 55:45, preferiblemente de 70:30 a 60:40, pudiendo reemplazarse el alfa-metilestireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados para la preparación de (B)) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno.

Se prefiere que el alfa-metilestireno y el acrilonitrilo no sean reemplazados parcialmente por uno de los comonómeros mencionados anteriormente. El componente (B) es preferiblemente un copolímero de alfa-metilestireno y acrilonitrilo.

Tales copolímeros tienen preferiblemente pesos moleculares promedio en peso M_w de 20.000 a 220.000 g/mol. Su índice de fluidez (MFI) es preferiblemente de 5 a 9 g/10 min (medido según la norma ASTM D 1238 (ISO 1133:1-2011) a 220°C y 10 kg de carga). Los detalles relacionados con la preparación de tales copolímeros son descritos, por ejemplo, en los documentos DE-A 2 420 358, DE-A 2 724 360 y por Kunststoff-Handbuch ([Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol [Polystyrene]), Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, pág. 122 y ss., líneas 12 y ss.).

Tales copolímeros preparados por polimerización en masa (a granel) o en solución, por ejemplo, en tolueno o etilbenceno, han demostrado ser particularmente adecuados.

Componente (C)

Preferiblemente, el copolímero (C) (= componente (C)) es un copolímero de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso preferiblemente de 78:22 a 65:35, más preferiblemente de 75:25 a 70:30, más preferiblemente de 74:26 a 72:28, pudiendo reemplazarse el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso, preferiblemente menos de 20% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados para la preparación de (B)) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno.

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

La masa molar promedio en peso M_w de copolímero (C) generalmente es de 130.000 a 300.000 g/mol, preferiblemente de 140.000 a 220.000 g/mol, más preferiblemente de 150.000 a 200.000 g/mol.

ES 2 950 797 T3

Los detalles relacionados con la preparación de tales copolímeros son descritos, por ejemplo, en el documento DE-A 2 420 358, DE-A 2 724 360 y por Kunststoff-Handbuch ([Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol [Polystyrene]), Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, pág. 122 y sig., líneas 12 y sig.). Tales copolímeros preparados por polimerización en masa (a granel) o en solución, por ejemplo, en tolueno o etilbenceno, han demostrado ser particularmente adecuados.

Componente (D)

Los terpolímeros (D) adecuados para su uso en esta invención son terpolímeros aleatorios que comprenden (que consisten en) de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un anhídrido cíclico α , β etilénicamente insaturado, de 60 a 74% en peso de unidades recurrentes de un monómero vinílico aromático, y de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un monómero de maleimida.

Los terpolímeros (D) adecuados para su uso en esta invención se pueden preparar mediante polimerización por radicales libres en solución o en masa. La composición de monómeros de dichos terpolímeros se selecciona dentro de los rangos indicados anteriormente de tal manera que los terpolímeros que tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 180 a 200°C, más preferiblemente de 185 a 196°C.

El peso molecular promedio en número (M_n , medido mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno monodisperso) de dichos terpolímeros es preferiblemente de 50.000 a 300.000, más preferiblemente de 150.000 a 250.000.

Los monómeros vinílicos aromáticos adecuados incluyen estireno, α -metilestireno, etilestireno, isopropilestireno, t-butilestireno, mono-, di- y tribromoestirenos, mono-, di- y tricloroestirenos y sus mezclas. El estireno es el monómero vinílico aromático preferido.

Los monómeros de maleimida adecuados incluyen maleimida, N-fenilmaleimida, N-etilmaleimida, N-(2-clorofenil)maleimida, N-(3-clorofenil)maleimida, N-(4-clorofenil)maleimida, N-(4-bromofenil)maleimida, N-(2,4,6-tribromofenil)-maleimida, N-metilmaleimida, N-(4-t-butilfenil)maleimida y similares y sus mezclas. Las maleimidias preferidas son las maleimidias N-sustituídas, son más preferidas las N-arilmaleimidias, la más preferida es la N-fenilmaleimida.

Los anhídridos cíclicos α , β etilénicamente insaturados adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico e itacónico. El anhídrido predeterminado es anhídrido maleico.

Preferiblemente, el componente (D) es un terpolímero que comprende (consiste en) unidades recurrentes de anhídrido maleico, estireno y N-fenil maleimida. Los terpolímeros (D) adecuados para su uso de acuerdo con la invención están comercialmente disponibles en Denka Company, Japón como grados Denka IP MS-NI, MS-NIP, MS-NJ y MS-NJP.

Componente (E)

Los copolímeros en bloque elastoméricos (E) adecuados comprenden (o consisten en) al menos un bloque S que forma una fase dura e incorpora unidades de un monómero vinilaromático, y al menos un bloque elastomérico B/S que forma una fase blanda e incorpora ambas unidades de un monómero vinilaromático y de un dieno conjugado, donde S es el bloque vinilaromático y B/S es la fase blanda, donde el bloque se construye aleatoriamente a partir de unidades de dieno y unidades vinilaromáticas, y donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es por encima de 25°C, y la del bloque B/S está por debajo de 25°C, y la razón en volumen de las fases del bloque S al bloque B/S se selecciona de modo que la proporción de fase dura en el copolímero en bloque total sea de 1 a 40% en volumen y la proporción del dieno es inferior a 50% en peso, con respecto al copolímero en bloque (E) total.

Tal copolímero en bloque elastomérico se obtiene si, dentro de los parámetros anteriores, la fase blanda se forma a partir de un copolímero al azar de un compuesto vinilaromático con un dieno; los copolímeros aleatorios de compuestos vinilaromáticos y dienos se pueden obtener mediante polimerización en presencia de un codisolvente polar.

El copolímero en bloque E se puede representar, por ejemplo, mediante una de las fórmulas 1 a 12:

- (1) S-B/S-S;
- (2) (S-B/S) $_n$;
- (3) (S-B/S) $_n$ -S;
- (4) B/S-(S-B/S) $_n$;
- (5) X-[(S-B/S) $_n$] $_{m+1}$;
- (6) X-[(B/S--S) $_n$] $_{m+1}$;
- (7) X-[(S-B/S) $_n$ -S] $_{m+1}$;
- (8) X-[(B/S-S) $_n$ -B/S] $_{m+1}$;
- (9) Y-[(S-B/S) $_n$] $_{m+1}$;
- (10) Y-[(B/S--S) $_n$] $_{m+1}$;

ES 2 950 797 T3

- (11) $Y-[(S-B/S)_n-S]_{m+1}$;
(12) $Y-[(B/S--S)_n-B/S]_{m+1}$;

5 donde S es la fase dura y B/S es la fase blanda, es decir. el bloque formado aleatoriamente a partir de unidades de dieno y unidades de monómero vinilaromático, X es el radical de un iniciador n-funcional, Y es el radical de un agente de acoplamiento m-funcional y m y n son números naturales de 1 a 10.

El estireno, el α -metilestireno, el p-metilestireno, el etilestireno, el terc-butilestireno, el viniltolueno o sus mezclas pueden utilizarse como monómeros vinilaromáticos tanto para los bloques duros S como para los bloques blandos B/S. Preferiblemente se utiliza estireno.

10 El Butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetilbutadieno, el 1,3-pentadieno, el 1,3-hexadienos o el piperileno o mezclas de los mismos se utilizan preferiblemente como dienos para el bloque blando B/S. De manera particularmente preferida se utiliza 1,3-butadieno.

15 Un copolímero en bloque (E) preferido es uno de las fórmulas generales $S-(B/S)-S$, $X-[-(B/S)-S]_2$ y $Y-[-(B/S)-S]_2$ (para los significados de las abreviaturas, véase más arriba) y un copolímero en bloque particularmente preferido es uno cuya fase blanda se divide en bloques $(B/S)_1-(B/S)_2$; $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_1$ y $(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3$; cuya razón de compuesto vinilaromático/dieno difiere en los bloques individuales B/S o cambia continuamente dentro de un bloque dentro de los límites $(B/S)_1$ $(B/S)_2$, estando la temperatura de transición vítrea T_g de cada subbloque por debajo de 25°C.

Asimismo, se prefiere un copolímero en bloque que tenga varios bloques B/S y/o S con diferentes pesos moleculares por molécula.

20 Una combinación particularmente preferida de monómeros es butadieno y estireno.

Preferiblemente, el bloque B/S se compone de 75 a 30% en peso de monómero vinilaromático, preferiblemente estireno, y de 25 a 70% en peso de dieno, preferiblemente butadieno.

Más preferiblemente, el bloque B/S tiene un contenido de dieno, en particular butadieno, de 35 a 70% en peso y un contenido de monómero vinilaromático, en particular estireno, de 65 a 30% en peso.

25 Se prefieren los copolímeros en bloque (E) fabricados a partir de una composición de monómero que consiste en 25 a 39% en peso de dieno, en particular butadieno, y de 75 a 61% en peso del monómero vinilaromático, en particular estireno.

Los copolímeros en bloque (E) generalmente se preparan por polimerización aniónica en un disolvente no polar con la adición de un codisolvente polar (véase el documento WO 95/35335, páginas 5-6).

30 El concepto aquí es que el codisolvente actúa como una base de Lewis hacia el catión metálico. Los disolventes utilizados preferiblemente son hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o metilciclohexano. Los compuestos apróticos polares, tales como éteres y aminas terciarias, se prefieren como bases de Lewis. Los ejemplos de éteres particularmente eficaces son tetrahidrofurano y poliéteres alifáticos, tales como dimetiléter de dietilenglicol. Los ejemplos de aminas terciarias son tributilamina y piridina. El codisolvente polar se añade al disolvente no polar en una pequeña cantidad, por ejemplo 0,5-5% en volumen. Se prefiere particularmente tetrahidrofurano en una cantidad de 0,1-0,3% en volumen. La experiencia ha demostrado que una cantidad de aproximadamente 0,2% en volumen es suficiente en la mayoría de los casos.

40 Los parámetros de copolimerización y la cantidad de enlaces 1,2 y 1,4 de las unidades de dieno están determinados por la dosificación y la estructura de la base de Lewis. Los polímeros contienen, por ejemplo, 15-40% de enlaces 1,2 y 85-60% de enlaces 1,4, basándose en todas las unidades de dieno.

45 La polimerización aniónica se inicia por medio de compuestos organometálicos. Se prefieren compuestos de metales alcalinos, particularmente litio. Los ejemplos de iniciadores son metil-litio, etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio y terc-butil-litio. El compuesto organometálico se añade como una solución en un hidrocarburo químicamente inerte. La cantidad dosificada depende del peso molecular deseado del polímero, pero por regla general es de 0,002 a 5% en moles, basándose en los monómeros.

La temperatura de polimerización puede ser de 0 a 130°C, preferiblemente de 30 a 100°C.

La cantidad en volumen de la fase flexible en el sólido tiene una importancia decisiva para las propiedades mecánicas.

50 La cantidad en volumen de la fase blanda B/S compuesta por dieno y secuencias vinilaromáticas es de 60 a 95, preferiblemente de 70 a 90, de manera particularmente preferida de 80 a 90% en volumen.

Los bloques S formados a partir de los monómeros vinilaromáticos constituyen la fase dura, que representa de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 30, de manera particularmente preferida de 10 a 20% en volumen.

ES 2 950 797 T3

Cabe señalar que no existe una correlación estricta entre las razones de monómero vinilaromático y dieno antes mencionadas, los límites antes mencionados de volúmenes de fases y la composición que surge de los rangos de temperatura de transición vítrea, ya que los números relevantes en cada caso son valores numéricos redondeados a la unidad de decenas más cercana. Es probable que cualquier correlación sea meramente accidental.

5 La fracción de volumen de las dos fases se puede medir mediante microscopía electrónica de alto contraste o espectroscopia de RMN de estado sólido. La cantidad de bloques vinilaromáticos se puede determinar por precipitación y pesaje después de la degradación con osmio del contenido de polidieno. La razón de fase futura de un polímero también se puede calcular a partir de las cantidades de monómeros utilizados si la polimerización se completa cada vez.

10 Además, es de señalar (véase. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, John Wiley, N.Y.) que las densidades de los copolímeros de estireno/butadieno se pueden calcular aproximadamente a partir de las fracciones de masa de los monómeros; así, la densidad del polibutadieno (obtenido por polimerización aniónica) es de 0,895 g/ml y la densidad del poliestireno es de aproximadamente 1,05 g/ml (valor medio), mientras que la densidad se establece en 0,933 para un copolímero de estireno/butadieno (caucho SB) que contiene 23,5% de estireno. La
15 densidad calculada sería 0,960.

El copolímero en bloque (E) se define inequívocamente por el cociente de la fracción volumétrica como porcentaje de la fase blanda formada a partir de los bloques B/S y la fracción de unidades de dieno en la fase blanda, que es de 25 a 70% en peso.

20 La temperatura de transición vítrea (T_g) está influenciado por la incorporación aleatoria de monómeros vinilaromáticos al bloque blando B/S del copolímero en bloque y el uso de bases de Lewis durante la polimerización. Es típica una temperatura de transición vítrea de -50 a +25°C, preferiblemente de -50 a +5°C.

El peso molecular del bloque S es en general de 1.000 a 200.000, preferiblemente de 3.000 a 80.000 g/mol. Dentro de una molécula, los bloques S pueden tener diferentes pesos moleculares.

25 El peso molecular del bloque B/S es normalmente de 2000 a 250.000, preferiblemente de 5000 a 150.000 g/mol. Como en el caso del bloque S, el bloque B/S también puede adoptar diferentes valores de peso molecular dentro de una molécula.

30 El centro de acoplamiento X está formado por la reacción de los extremos vivos de la cadena aniónica con un agente de acoplamiento bifuncional o polifuncional. Se proporcionan ejemplos de tales compuestos en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.985.830, 3.280.084, 3.637.554 y 4.091.053. Por ejemplo, se utilizan preferiblemente glicéridos epoxidados, tales como aceite de linaza o aceite de soja epoxidados; también es adecuado el divinilbenceno. Los diclorodialquilsilanos, los dialdehídos, como el tereftalaldehído, y los ésteres, como el formiato de etilo o el benzoato de etilo, son especialmente adecuados para la dimerización.

Las estructuras poliméricas preferidas son S-(B/S)-S, X-[-(B/S)-S]₂ y Y-[-(B/S)-S]₂, donde el propio bloque aleatorio B/S puede a su vez dividirse en bloques B1/S1-B2/S2-B3/S3-

35 El bloque aleatorio consiste preferiblemente en 2 a 15, de manera particularmente preferida de 3 a 10 subbloques aleatorios. La división del bloque aleatorio B/S en tantos subbloques B_n/S_n como sea posible tiene la ventaja decisiva de que el bloque B/A en su conjunto se comporta como un polímero aleatorio prácticamente perfecto incluso en el caso de un gradiente de composición dentro de un subbloque B_n/S_n.

40 Se da preferencia particular a los copolímeros lineales de bloques de estireno-butadieno de estructura general S-(S/B)-S que tienen, situados entre los dos bloques S, uno o más bloques aleatorios (S/B) que tienen una distribución aleatoria de estireno/butadieno. Estos copolímeros en bloque se describen a modo de ejemplo en los documentos WO 95/35335 y WO 97/40079.

45 El contenido de vinilo es la proporción relativa de enlaces 1,2 de las unidades de dieno, basándose en la totalidad de los enlaces 1,2-, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido de 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) se encuentra preferiblemente por debajo de 20%, en particular en el rango de 9 a 15%, de manera particularmente preferida en el rango de 9 a 12%. Los copolímeros en bloque C adecuados que tienen tal contenido de 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) se describen en detalle en el documento WO 97/40079. Tal copolímero en bloque elastomérico preferido que tiene menos tendencia al entrecruzamiento se
50 obtiene si, dentro de los parámetros anteriores, la fase blanda se forma a partir de un copolímero aleatorio de un compuesto vinilaromático con un dieno; los copolímeros aleatorios de compuestos vinilaromáticos y dienos se obtienen por polimerización en presencia de una sal de potasio soluble en disolventes no polares. La copolimerización aleatoria de estireno y butadieno en ciclohexano en presencia de sales de potasio solubles es descrita por S. D. Smith, A. Ashraf et al. en Polymer Preprints 34(2) (1993), 672, y 35(2) (1994), 466.

55 El 2,3-dimetil-3-pentanolato de potasio y el 3-etil-3-pentanolato de potasio se mencionan como sales de potasio solubles. Cuando se añade la cantidad de sal de potasio requerida para la copolimerización estrictamente al azar de, por ejemplo, estireno y butadieno, la proporción relativa de la estructura de 1,2-vinilo permanece por debajo del 15%,

en un caso ventajoso por debajo de 11-12%, basándose en sobre la suma de la microestructura de 1,2-vinilo y 1,4-cis/trans. En el caso de la polimerización iniciada con butil litio en ciclohexano, la razón molar de litio a potasio en este caso es de aproximadamente 10:1 a 40:1. Si se desea un gradiente de composición (es decir, una composición que cambie con mayor o menor fluidez de butadieno a estireno) a lo largo del bloque aleatorio, se deben elegir razones Li/K superiores a 40:1, y razones inferiores a 10:1 en el caso de un gradiente de estireno a butadieno.

Los bloques al azar de los copolímeros en bloque, que contienen simultáneamente compuesto vinil aromático y dieno, se preparan preferiblemente con la adición de una sal de potasio soluble, en particular de un alcoholato de potasio. Se cree que la sal de potasio experimenta un intercambio de metales con el par de iones litio-carbanión, formándose carbaniones de potasio y experimentando preferiblemente una reacción de adición con estireno, mientras que los carbaniones de litio experimentan preferiblemente una reacción de adición con butadieno. Debido a que los carbaniones de potasio son sustancialmente más reactivos, una pequeña fracción, es decir, de 1/10 a 1/40, es suficiente por término medio, junto con los carbaniones de litio predominantes, para hacer igualmente probable la incorporación de estireno y butadieno. Además, se cree que el intercambio de metales ocurre con frecuencia entre las cadenas vivas y entre una cadena viva y la sal disuelta durante el procedimiento de polimerización, de modo que la misma cadena se somete preferiblemente a la adición de estireno por un lado y después con butadieno por el otro lado. En consecuencia, los parámetros de copolimerización son prácticamente los mismos para el estireno y el butadieno. Las sales de potasio particularmente adecuadas son los alcoholatos de potasio, en este caso en particular los alcoholatos terciarios de al menos 7 átomos de carbono. Los alcoholes típicos correspondientes son, por ejemplo, 3-etil-3-pentanol y 2,3-dimetil-3-pentanol. Se ha demostrado que el tetrahidrolinalool (3,7-dimetil-3-octanol) es particularmente adecuado. Además de los alcoholatos de potasio, en principio también son adecuadas otras sales de potasio que son inertes frente a los alquilos metálicos. Los ejemplos de estos son amidas de dialquilpotasio, amidas de diarilpotasio alquiladas, tiolatos de alquilo y ariltiolatos alquilados.

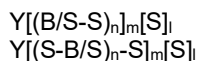
El momento en que se añade la sal de potasio al medio de reacción es importante. Normalmente, se toman inicialmente en el recipiente de reacción al menos partes del disolvente y el monómero para el primer bloque. No es aconsejable añadir la sal de potasio en este momento ya que está al menos parcialmente hidrolizada a KOH y alcohol por trazas de impurezas prácticas. A continuación, los iones de potasio se desactivan irreversiblemente para la polimerización. Por lo tanto, el organo-litio se debe añadir primero y mezclar antes de añadir la sal de potasio.

Si el primer bloque es un homopolímero, es recomendable añadir la sal de potasio poco antes de la polimerización del bloque aleatorio.

El alcoholato de potasio se puede preparar fácilmente a partir del alcohol correspondiente agitando una solución de ciclohexano en presencia de una aleación de sodio y potasio en exceso. Después de 24 horas a 25°C, se completa la evolución de hidrógeno y, por lo tanto, la reacción. Sin embargo, la reacción también se puede acortar a unas pocas horas calentando a reflujo a 80°C. Una reacción alternativa consiste en añadir un pequeño exceso de metilato de potasio, etilato de potasio o terc-butilato de potasio al alcohol en presencia de un disolvente inerte de alto punto de ebullición, tal como decalina o etilbenceno, separando por destilación el alcohol de bajo punto de ebullición, en este caso metanol, etanol o terc-butanol, diluyendo el residuo con ciclohexano y filtrando la solución del exceso de alcoholato poco soluble.

Los copolímeros en bloque A preferidos según la presente invención son copolímeros en bloque lineales de estireno-butadieno de estructura general S-(S/B)-S que tienen, situados entre los dos bloques S, uno o más bloques aleatorios (S/B) que tienen distribución aleatoria de estireno/butadieno, y un contenido de 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) inferior a 20%.

Otros copolímeros en bloque preferidos (E) tienen una arquitectura molecular en forma de estrella, donde la arquitectura molecular en forma de estrella tiene al menos dos brazos diferentes de la estrella, que tienen la estructura de las siguientes fórmulas generales:



donde S B/S n y m tienen el significado dado anteriormente, Y es el radical de un agente de acoplamiento funcional (m + l), y l es un número natural de 1 a 10. Dichos copolímeros en bloque en forma de estrella C se describen en detalle en el documento WO 2012/055919.

Los copolímeros en bloque (E) adecuados y preferidos están disponibles comercialmente como Styroflex® 2G66 y - en caso de que el componente (E) sea reemplazado totalmente por el componente (E') - resina K® KR 20 de Ineos Styrolution, Alemania.

Componente (E')

El copolímero en bloque elastomérico (E') (= componente (E')) es al menos un, preferiblemente uno, copolímero en bloque de dieno conjugado/monovinilareno acoplado que comprende uno o más bloques de polímero en gradiente de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el copolímero en bloque final - todo el dieno conjugado se incorpora a los bloques en gradiente y, basándose en el peso total del copolímero en bloque final, el monovinilareno está

ES 2 950 797 T3

presente en una cantidad de 55 a 80% en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 20 a 45% en peso.

Preferiblemente, el componente (E') es un copolímero en bloque acoplado de dieno conjugado/monovinilareno que comprende al menos tres bloques consecutivos de polímero en gradiente de dieno conjugado/monovinilareno.

- 5 Como se emplea en el presente documento, consecutivo significa tres bloques secuenciales de polímero en gradiente sin bloques de homopolímero intermedios. Como se mencionó anteriormente, los bloques de polímeros en gradiente contienen una mezcla de monovinilareno y dieno conjugado.

10 Los materiales de partida básicos y las condiciones de polimerización para preparar el copolímero en bloque de dieno conjugado/monovinilareno se describen en las Patentes de Estados Unidos Núm. 4.091.053; 4.584.346; 4.704.434; 4.704.435; 5.227.419 y 6.096.828.

15 Los dienos conjugados adecuados que se pueden utilizar en los copolímeros en bloque elastoméricos E' incluyen aquellos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, siendo preferidos los que tienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos 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.

20 Los compuestos de monovinilareno adecuados que se pueden utilizar en los copolímeros en bloque incluyen aquellos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono por molécula, preferiblemente de 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 de monovinilareno preferido.

Generalmente, el monómero de monovinilareno está presente en el copolímero en bloque final en una cantidad de 55 a 80 por ciento en peso basándose en el peso total del copolímero en bloque final, preferiblemente de 60 a 70 por ciento en peso, y más preferiblemente de 61 a 64 por ciento en peso.

- 25 Generalmente, el monómero de dieno conjugado está presente en el copolímero en bloque final en una cantidad de 20 a 45 por ciento en peso basándose en el peso total del copolímero en bloque final, preferiblemente de 30 a 40 por ciento en peso y más preferiblemente de 36 a 39 por ciento en peso.

30 Preferiblemente, el polímero en bloque contiene al menos tres bloques de polímero en gradiente de dieno conjugado/monovinilareno consecutivos, que se incorporan secuencialmente al copolímero en bloque sin que intervengan bloques de homopolímero.

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

- 35 Generalmente, el dieno conjugado estará presente en cada bloque de polímero en gradiente en una cantidad de 8 a 17 por ciento en peso basándose en el peso total del copolímero en bloque final, preferiblemente de 9 a 16 por ciento en peso.

Todo el monómero de dieno conjugado presente en el copolímero en bloque final se incorpora a los bloques de polímero en gradiente.

- 40 La cantidad relativa de cada monómero en el bloque de polímero en gradiente también puede variar ampliamente dependiendo de las características particulares deseadas. Preferiblemente, el dieno conjugado estará presente en cada bloque de polímero en gradiente en una cantidad de 0,6 partes a 4 partes por parte de monovinilareno en el bloque de polímero en gradiente, más preferiblemente de 0,7 partes a 3,5 partes por parte de monovinilareno.

45 El monómero y las mezclas de monómeros se copolimerizan secuencialmente en presencia de un iniciador. Los iniciadores pueden ser cualquiera de los compuestos organometálicos alcalinos conocidos para tales fines. Se emplean preferiblemente compuestos de fórmula RM, en donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente R es un radical alquilo. M es un metal alcalino, preferiblemente litio. El iniciador actualmente preferido es n-butil litio.

- 50 La cantidad de iniciador empleada depende del polímero deseado o del peso molecular del bloque creciente, como se sabe en la técnica, y es fácilmente determinable, teniendo debidamente en cuenta las trazas de venenos en las corrientes de alimentación. Generalmente, el iniciador estará presente en una cantidad en el rango de aproximadamente 0,01 phm (partes en peso por cien partes en peso de monómero total) a aproximadamente 1,0 phm, preferiblemente de aproximadamente 0,01 phm a aproximadamente 0,5 phm, y más preferiblemente de 0,01 phm a 0,2 phm.

ES 2 950 797 T3

Se pueden emplear pequeñas cantidades de compuestos orgánicos polares, tales como éteres, tioéteres y aminas terciarias en el diluyente hidrocarbonado para mejorar la eficacia del iniciador. Actualmente se prefiere el tetrahidrofurano. Cuando se emplea, el compuesto orgánico polar está presente en una cantidad suficiente para mejorar la eficacia del iniciador. Por ejemplo, cuando se emplea tetrahidrofurano para mejorar la eficacia del iniciador, el tetrahidrofurano generalmente está presente en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 1,0 phm, preferiblemente de 0,02 a 1,0 phm.

El procedimiento de polimerización se lleva a cabo en un diluyente hidrocarbonado a cualquier temperatura adecuada en el rango de -100°C a 150°C, preferiblemente de 0°C a 150°C, a presiones suficientes para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en fase líquida. Los diluyentes hidrocarbonados preferidos incluyen parafinas lineales o cicloparafinas o mezclas de las mismas. Los ejemplos típicos incluyen pentano, hexano, octano, ciclopentano, ciclohexano y mezclas de los mismos. Actualmente se prefiere el ciclohexano. La polimerización se lleva a cabo en ausencia sustancial de oxígeno y agua, preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte.

Cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros se polimeriza en condiciones de polimerización en solución tales que la polimerización de cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros se completa sustancialmente antes de cargar una carga posterior.

Las secuencias típicas de carga de iniciador, monómero y mezcla de monómeros incluyen, entre otras, las siguientes:

Modo A

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (d) agente de acoplamiento;

Modo B

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (e) agente de acoplamiento;

Modo C

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (e) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (f) agente de acoplamiento;

Modo D

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (e) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (f) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (g) agente de acoplamiento;

Modo E

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (e) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (f) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (g) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (h) agente de acoplamiento.

Modo F

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,

ES 2 950 797 T3

- (b) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (e) agente de acoplamiento;

5 Modo G

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- 10 (e) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (f) agente de acoplamiento;

Modo H

- (a) monómero de monovinilareno e iniciador,
- (b) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno e iniciador,
- 15 (c) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (d) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (e) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno,
- (f) mezcla de dieno conjugado/monómero de monovinilareno, y
- (g) agente de acoplamiento.

20 La mezcla de monómeros se puede premezclar y cargar como una mezcla o los monómeros se pueden cargar simultáneamente. En la etapa (a) el iniciador se puede añadir antes o después de la carga de monómero de monovinilareno. En operaciones a gran escala, puede ser deseable añadir el monómero de monovinilareno antes de añadir el iniciador en la etapa (a). En las etapas subsiguientes que contienen iniciador, el iniciador debe añadirse antes que el monómero o la mezcla de monómeros.

25 Antes del acoplamiento, las cadenas poliméricas típicas preparadas por las polimerizaciones secuenciales descritas anteriormente incluyen lo siguiente:

Modo A

S1 -S2 -B1/S3 -Li
S2-B1/S3-Li

30 Modo B

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

Modo C

35 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
S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5 -B4/S6 -Li

Modo E

40 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

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

45 Modo G

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

Modo H

ES 2 950 797 T3

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

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

Preferiblemente las cadenas poliméricas

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

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

se preparan de acuerdo con el Modo C.

10 En particular, el copolímero en bloque (E') preferido comprende (o consiste en) al menos una cadena polimérica (X') de fórmula S1 -S2 -B1/S3 -B2/S4 -B3/S5~, en donde S1, S2, B1 /S3, B2/S4, B3/S5 se definen como antes y ~ es el enlace con el agente de acoplamiento.

15 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.

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

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

20 El peso molecular promedio en número Mn del bloque S2 de la cadena polimérica (X) es preferiblemente de 10.000 a 20.000 g/mol.

La masa molar promedio en número Mn se determina mediante GPC (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como patrón de polímero) con detección UV según la norma DIN 55672-1:2016-03.

25 El agente de acoplamiento se añade después de que se 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 alcoxiestaño, di- o multihaluros, particularmente haluros de silicio y halosilanos, mono-, di- o multianhidridos, di- o multiésteres, preferiblemente los ésteres de monoalcoholes con ácidos policarboxílicos, diésteres que son ésteres de alcoholes monohidroxilados 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.

30 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 los mismos. El agente de acoplamiento actualmente preferido es el aceite vegetal epoxidado. Actualmente se prefiere el aceite de soja epoxidado.

35 Se puede emplear cualquier cantidad eficaz del agente de acoplamiento. Si bien no se cree que la cantidad sea crítica, generalmente una cantidad estequiométrica relativa al metal alcalino polimérico activo tiende a promover el acoplamiento máximo. Sin embargo, se pueden utilizar cantidades mayores o menores que las estequiométricas para variar la eficiencia de acoplamiento cuando se desee para productos particulares. Típicamente, la cantidad total de agente de acoplamiento empleada en la polimerización está en el intervalo de aproximadamente 0,1 phm a aproximadamente 20 phm, preferiblemente de aproximadamente 0,1 phm a aproximadamente 5 phm, y más preferiblemente de 0,1 phm a aproximadamente 2 phm.

Una vez completada la reacción de acoplamiento, la mezcla de reacción de polimerización se puede tratar con un agente de terminación tal como agua, alcohol, fenoles o ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados lineales para eliminar el metal alcalino del copolímero en bloque y para controlar el color. El agente de terminación preferido es agua y dióxido de carbono.

45 El cemento polimérico (polímero en disolvente de polimerización) usualmente contiene aproximadamente de 10 a 40 por ciento en peso de sólidos, más usualmente de 20 a 35 por ciento en peso de sólidos. El cemento polimérico se puede evaporar instantáneamente para evaporar una porción del disolvente para aumentar el contenido de sólidos a una concentración de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de sólidos, seguido de secado en horno de vacío o extrusor de desvolatilización para eliminar el disolvente restante.

50 Los copolímeros en bloque (E') adecuados y preferidos están disponibles comercialmente como resina K[®] KR 20 de Ineos Styrolution, Alemania.

Componente (F)

ES 2 950 797 T3

A los compuestos de moldeo según la invención se les pueden añadir diferentes aditivos y/o coadyuvantes de procesado (F) (= componente (F)) en cantidades de 0,01 a 5% en peso como coadyuvantes y aditivos de procesado. Los aditivos y/o coadyuvantes de procesado (F) adecuados incluyen todas las sustancias habitualmente empleadas para el procesado o el acabado de los polímeros.

- 5 Los ejemplos incluyen, por ejemplo, tintes, pigmentos, colorantes, fibras/cargas, antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores para mejorar la estabilidad térmica, estabilizadores para aumentar la fotoestabilidad, estabilizadores para mejorar la resistencia a la hidrólisis y la resistencia química, agentes de descomposición antitérmica, agentes dispersantes y en particular lubricantes externos/internos que son útiles para la producción de cuerpos/artículos moldeados.
- 10 Estos aditivos y/o coadyuvantes de procesado se pueden mezclar en cualquier etapa de la operación de fabricación, pero preferiblemente en una etapa temprana para aprovechar los efectos estabilizadores (u otros efectos específicos) de la sustancia añadida.

Preferiblemente, el componente (F) es al menos un lubricante, antioxidante y/o pigmento.

- 15 Los lubricantes/deslizantes y agentes desmoldeantes adecuados incluyen ácidos esteáricos, alcohol estearílico, ésteres esteáricos, ceras de amidas (bisestearilamida, en particular etilenbisestearilamida), ceras de poliolefinas y/o generalmente ácidos grasos superiores, derivados de los mismos y mezclas de ácidos grasos correspondientes que comprenden de 12 a 30 átomos de carbono.

- 20 Los ejemplos de antioxidantes adecuados incluyen antioxidantes fenólicos monocíclicos o policíclicos estéricamente impedidos que pueden comprender varias sustituciones y también pueden estar unidos mediante puente por sustituyentes. Estos incluyen no solo compuestos monoméricos sino también oligoméricos, que pueden estar formados por una pluralidad de unidades fenólicas.

También son adecuadas las hidroquinonas y los análogos de hidroquinona, como lo son los compuestos sustituidos, así como los antioxidantes con base de tocoferoles y derivados de los mismos.

- 25 También es posible utilizar mezclas de diferentes antioxidantes. En principio, es posible utilizar cualquier compuesto que sea habitual en el comercio o adecuado para los copolímeros de estireno, por ejemplo, antioxidantes de la gama Irganox. Además de los antioxidantes fenólicos citados anteriormente a modo de ejemplo, también se pueden utilizar los llamados coestabilizantes, en particular coestabilizantes que contienen fósforo o azufre. Estos coestabilizantes que contienen fósforo o azufre son conocidos por los expertos en la técnica.

- 30 Para otros aditivos y/o coadyuvantes de procesado, véase, por ejemplo, "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter and Müller, 4ª edición, Hanser Publ., Múnich, 1996.

Los ejemplos específicos de aditivos y/o coadyuvantes de procesado adecuados se mencionan en las páginas 23 a 26 del documento WO 2014/170406.

Preparación de la composición de moldeo termoplástica

- 35 La composición de moldeo termoplástica según la invención puede ser producida a partir de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y, si está presente, (F) y opcionalmente otros polímeros (TP) mediante cualquier método conocido. Sin embargo, es preferible que los componentes se mezclen previamente y se combinen mediante mezclado en estado fundido, por ejemplo, extrusión conjunta, preferiblemente con una extrusora de doble husillo, amasado o laminado de los componentes. Esto se realiza a temperaturas en el rango de 160°C a 400°C, preferiblemente de 180°C a 280°C, más preferiblemente de 220°C a 250°C. En una realización preferida, el componente (A) se aísla primero parcial o completamente de la dispersión acuosa obtenida en las etapas de producción respectivas. Por ejemplo, los copolímeros de injerto (A) se pueden mezclar como una miga/polvo húmedo o seco (p. ej., con una humedad residual de 1 a 40%, en particular de 20 a 40%) con los otros componentes, teniendo lugar a continuación el secado completo del copolímeros de injerto (A) durante la mezcla. El secado de las partículas también se puede realizar como en el documento DE-A 19907136.

- 45 Lo anterior también se aplica a las composiciones de moldeo termoplásticas según la invención producidas a partir de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y, si estuviera presente (F), y opcionalmente otros polímeros (TP).

- 50 Las composiciones de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención tienen una excelente alta resistencia al calor junto con buenas propiedades mecánicas, en particular una mayor resistencia al impacto. Además, las composiciones de moldeo termoplásticas se pueden procesar fácilmente debido a una tasa de fluidez (MFI) mejorada.

La invención proporciona adicionalmente el uso de la composición de moldeo termoplástica según la invención para la producción de artículos moldeados.

El procesado puede llevarse a cabo utilizando los procedimientos conocidos para el procesado de termoplásticos, en particular la producción puede efectuarse mediante termoformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado,

ES 2 950 797 T3

moldeo por soplado, moldeo por compresión, sinterización en prensa, embutición profunda o sinterización; se prefiere el moldeo por inyección.

- 5 Se prefiere el uso de la composición de moldeo termoplástica según la invención para aplicaciones en el sector del automóvil, doméstico y sanitario y en la industria electrónica. En particular, se prefiere el uso en el sector del automóvil para aplicaciones exteriores e interiores.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos y las reivindicaciones.

Ejemplos

Métodos de prueba como lo son los compuestos sustituidos, así como

Tamaño de partícula D_w/D_{50}

- 10 Para medir el tamaño de partícula promedio en peso D_w (en particular, el diámetro mediano de partícula en peso D_{50}) con la centrífuga de disco DC 24000 de CPS Instruments Inc. equipada con un disco de baja densidad, una solución acuosa de azúcar de 17,1 ml con un gradiente de densidad de 8 a 20% en peso de sacarosa en el disco centrífugo, con el fin de lograr un comportamiento de flotación estable de las partículas. Para la calibración se utilizó un látex de polibutadieno con una distribución estrecha y un tamaño medio de partícula de 405 nm.
- 15 Las mediciones se realizaron a una velocidad de rotación del disco de 24.000 r.p.m. inyectando 0,1 ml de una dispersión de caucho diluida en una solución acuosa al 24% en peso de sacarosa. El cálculo del tamaño de partícula promedio en peso D_w se realizó mediante la fórmula

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

n_i : número de partículas de diámetro d_i .

- 20 Masa molar M_w

La masa molar promedio en peso M_w se determina mediante GPC (disolvente: tetrahidrofurano, poliestireno como patrón de polímero) con detección UV según la norma DIN 55672-1:2016-03.

Prueba de resistencia a la tracción (TS) y módulo de tracción (TM)

- 25 La prueba de tracción (ASTM D 638) de mezclas de ABS se llevó a cabo a 23°C utilizando una máquina de prueba universal (UTM) de Lloyd Instruments, Reino Unido.

Prueba de resistencia a la flexión (FS) y módulo de flexión (FM)

La prueba de flexión de mezclas de ABS (norma ASTM D 790) se llevó a cabo a 23°C utilizando una UTM de Lloyd Instruments, Reino Unido.

Prueba de resistencia al impacto Izod con muescas (NIIS)

- 30 Las pruebas de impacto Izod se realizaron en especímenes con muescas (norma ASTM D 256) utilizando un aparato de CEAST (parte de la línea de productos de Instron), Italia.

Temperatura de deflexión térmica (HDT)

La prueba de temperatura de deflexión térmica se realizó en un espécimen moldeado por inyección (norma ASTM D 648) utilizando un aparato CEAST, Italia.

- 35 Temperatura de reblandecimiento VICAT (VST)

La prueba de temperatura de reblandecimiento Vicat se realizó en un espécimen de prueba moldeado por inyección (norma ASTM D 1525 -09) utilizando una máquina CEAST, Italia. La prueba se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento de 120°C/h (Método B) con cargas de 50 N.

Dureza Rockwell (HR)

- 40 La dureza del espécimen de prueba moldeado por inyección (ISO - 2039/2-11) se probó utilizando un probador de dureza Rockwell.

Índice de flujo de fusión (MFI) o tasa de flujo de volumen de fusión (MFR)

La prueba MFI/MFR se realizó en gránulos de ABS (norma ISO 1133, ASTM 1238, 220°C/10 kg de carga) utilizando una máquina MFI de CEAST, Italia.

- 45 Materiales utilizados:

ES 2 950 797 T3

Componente (A)

Látex de caucho de butadieno de partículas finas (S-A1)

5 El látex de caucho de butadieno de partículas finas (S-A1) que se utiliza para la etapa de aglomeración se produjo por polimerización en emulsión utilizando terc-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena y persulfato de potasio como iniciador a temperaturas de 60°C a 80°C. La adición de persulfato de potasio marcó el comienzo de la polimerización. Finalmente, el látex de caucho de butadieno de partículas finas (S-A1) se enfrió por debajo de 50°C y los monómeros que no reaccionaron se eliminaron parcialmente a vacío (200 a 500 mbar) a temperaturas por debajo de 50°C, lo que define el final de la polimerización.

10 A continuación, se determinaron los sólidos de látex (en % por peso) por evaporación de una muestra a 180°C durante 25 min. en un armario de secado. La conversión de monómero se calcula a partir de los sólidos de látex medidos. El látex de caucho de butadieno (S-A1) se caracteriza por los siguientes parámetros, véase la tabla 1.

Látex S-A1-1

15 No se utiliza látex de siembra. Como emulsionante se utiliza la sal potásica de una colofonia desproporcionada (cantidad de deshidroabietato de potasio: 52% en peso, abietato de potasio: 0% en peso) y como sal se utiliza pirofosfato de tetrasodio.

Tabla 1: Composición del látex de caucho de butadieno S-A1

Látex	S-A1-1
Monómero butadieno/estireno	90/10
Látex siembra (% en peso basándose en monómeros)	./.
Emulsionante (% en peso basándose en monómeros)	2,80
Persulfato de potasio (% en peso basándose en monómeros)	0,10
Persulfato de potasio descompuesto (partes por 100 partes de sólidos de látex)	0,068
Sal (% en peso basándose en monómeros)	0,559
Cantidad de sal relativa al peso de sólidos del látex de caucho	0,598
Conversión de monómero (%)	89,3
Dw (nm)	87
pH	10,6
Contenido de sólidos de látex (% en peso)	42,6
K	0,91

$$K = W * (1 - 1 . 4 * S) * Dw$$

20 W = persulfato de potasio descompuesto [partes por 100 partes de caucho]
 S = cantidad de sal en porcentaje relativa al peso de sólidos del látex de caucho
 Dw = tamaño de partícula promedio en peso (= diámetro mediano de partícula D₅₀) del látex de caucho de butadieno de partículas finas (S-A1)

Producción de látex de caucho de butadieno aglomerado de partículas gruesas (A1)

25 La producción de látex de caucho de butadieno aglomerado de partículas gruesas (A1) se realizó con las cantidades especificadas mencionadas en la tabla 2. El látex de caucho de butadieno de partículas finas (S-A1) se proporcionó primero a 25°C y se ajustó si era necesario con agua desionizada a cierta concentración y se agitó. A esta dispersión se le añadió una cantidad de anhídrido acético basándose en 100 partes de los sólidos del látex de caucho de butadieno en partículas finas (S-A1) como mezcla acuosa recién producida con una concentración de 4,58% en peso y la mezcla total se agitó durante 60 segundos. Después de esto se llevó a cabo la aglomeración durante 30 minutos sin agitación. Posteriormente se añadió KOH como una solución acuosa del 3 a 5% en peso al látex aglomerado y se mezcló con agitación. Después de filtrar a través de un filtro de 50 µm, se determinó la cantidad de producto coagulado como masa sólida basándose en 100 partes de sólidos del látex de caucho de butadieno en partículas finas (S-A1). Se determinaron el contenido de sólidos del látex de caucho de butadieno aglomerado (A), el valor de pH y el diámetro mediano de partícula en peso D₅₀.

35

ES 2 950 797 T3

Tabla 2: Producción de los látex de caucho de butadieno aglomerado de partículas gruesas (A1)

látex A1		A1-1	A1-2
látex S-A1 utilizado		S-A1-1	S-A1-1
concentración látex S-A1 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
solución de concentración de KOH	% en peso	3	3
contenido sólido de látex A1	% en peso	32,5	32,5
producto coagulado	partes	0,01	0,00
pH		9,0	9,0
D ₅₀	nm	315	328

Producción de los copolímeros de injerto (A)

5 Se diluyeron con agua 59,5 partes en peso de los látex de caucho de butadieno aglomerado de partículas gruesas A1-1 y A1-2 (razón 50:50, calculada como sólidos de los látex de caucho (A1)) hasta un contenido de sólidos de 27,5% en peso y se calentaron a 55°C. Se añadieron 40,5 partes en peso de una mezcla que consistía en 72 partes en peso de estireno, 28 partes en peso de acrilonitrilo y 0,4 partes en peso de terc-dodecilmercaptano en 3 horas y 30 minutos.

10 Al mismo tiempo que comenzó la alimentación de monómero, se inició la polimerización alimentando 0,15 partes en peso de hidroperóxido de cumeno junto con 0,57 partes en peso de una sal de potasio de colofonia desproporcionada (cantidad de deshidroabietato de potasio: 52% en peso, abietato de potasio: 0% en peso como solución acuosa y por separado una solución acuosa de 0,22 partes en peso de glucosa, 0,36% en peso de pirofosfato tetrasódico y 0,005% en peso de sulfato de hierro (II) en 3 horas 30 minutos.

15 La temperatura se aumentó de 55 a 75°C dentro de las 3 horas 30 minutos después de empezar a alimentar los monómeros. La polimerización se llevó a cabo durante 2 horas más a 75°C y a continuación, el látex de caucho de injerto (= copolímero de injerto A) se enfrió a temperatura ambiente. El látex de caucho de injerto se estabilizó con aprox. 0,6 partes en peso de un antioxidante fenólico y se precipitó con ácido sulfúrico, se lavó con agua y el polvo de injerto húmedo se secó a 70°C (humedad residual inferior a 0,5% en peso).

El producto obtenido es copolímero de injerto (A-I).

20 Componente (B)

Copolímero estadístico (B-I) de alifametilestireno y acrilonitrilo con una razón de estireno polimerizado a acrilonitrilo de 65:35 con un peso molecular promedio en peso Mw de aproximadamente 200.000 g/mol, una polidispersidad de Mw/Mn de 2,5 y un caudal volumétrico de masa fundida (MVR) (220°C/10 kg de carga) de 6 a 7 mL/10 minutos, producido por polimerización en solución por radicales libres.

25 Componente (C)

Copolímero estadístico (C-I) de estireno y acrilonitrilo con una razón de estireno polimerizado a acrilonitrilo de 72:28 con un peso molecular promedio en peso Mw de 185.000 g/mol, una polidispersidad de Mw/Mn de 2,5 y un caudal volumétrico de masa fundida (MVR) (220°C/10 kg de carga) de 6 a 7 mL/10 minutos, producido por polimerización en solución por radicales libres.

30 Componente (D)

D-I: MS-NJP de grado IP de Denka (terpolímero de estireno-N-fenilmaleimida-anhídrido maleico, T_G 185°C) obtenido de Denka Company, Japón.

Componente (E')

E'-1: Resina K[®] KR 20 (copolímero en bloque de estireno butadieno) de Ineos Styrolution, Alemania.

35 Componente (F)

ES 2 950 797 T3

F-1	Tetraestearato de pentaeritritol (PETS)
F-2	Estearato de magnesio
F-3	Óxido de magnesio
F-4	Difosfito de diestearil pentaeritritol (SPEP)
F-5	Aditivo de color "masterbatch" de negro de humo PLASBLAK® SA 3176 de Cabot Corporation, EE. UU.

Composiciones termoplásticas

Se mezclaron el polímero de caucho de injerto (A-I), el copolímero AMSAN (B-I), el copolímero SAN (C-I), el terpolímero (D-I), el componente (E'-1) y los componentes (F) antes mencionados (composición, véase la Tabla 3, tamaño de lote 5 kg) durante 2 minutos en un mezclador de alta velocidad para obtener una buena dispersión y una premezcla uniforme y a continuación, dicha premezcla se mezcló en estado fundido en una extrusora de doble tornillo a una velocidad de 80 rpm y utilizando un perfil de temperatura gradual de 230 a 260° C para las diferentes zonas del cañón. Las hebras extruidas se enfriaron en un baño de agua, se secaron al aire y se granularon.

Se moldearon por inyección especímenes de prueba patrón (barras de prueba ASTM) de la mezcla obtenida a una temperatura de 220 a 250°C y se prepararon especímenes de prueba para pruebas mecánicas. Los resultados de la prueba se presentan en la Tabla 4.

Tabla 3: Composiciones de moldeo

componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
	% en peso	% en peso	%
A-I	24,14	24,03	23,57
D-I	19,31	19,22	18,86
B-I	24,14	24,03	23,57
C-I	28,97	28,83	28,29
E'-1	0,48	0,96	2,83
F-1	0,97	0,96	0,94
F-2	0,29	0,29	0,28
F-3	0,10	0,10	0,09
F-4	0,14	0,14	0,14
F-5	1,45	1,44	1,41
Total	100,00	100,00	100,00

Tabla 4: Propiedades de las composiciones de moldeo sometidas a prueba

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Tasa de flujo de fusión, g/10 min	3,0	3,1	3,2
NIIS, kg.cm/cm, 6,4 mm	14,5	16,5	14
NIIS, kg.cm/cm, 3,2 mm	18,5	19,5	20
ST, kg/cm ²	560	545	540
TM, kg/cm ²	29750	28950	28650
Alargamiento a la rotura,%	8	10	11
FS, kg/cm ²	990	955	954
FM, kg/cm ² ,	30600	29400	29000
RH, Escala R,	115	114	113

ES 2 950 797 T3

(continuación)

HDT, °C, Recocido	110	110	109
VST, °C	121	120	120

5 La Tabla 4 muestra que las composiciones de moldeo según la invención (Ejemplos 1 a 3) tienen una alta temperatura de deflexión térmica (110°C, 109°C), propiedades de impacto mejoradas y pueden procesarse fácilmente (MFR de al menos 3,0).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende los componentes A, B, C, D, E y F:

- 5 (A) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero de injerto (A) que consiste en 15 a 60% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 40 a 85% en peso de un sustrato de injerto - un látex de caucho de butadieno aglomerado - (A1), donde (A1) y (A2) suman 100% en peso, obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 65:35 para obtener una cubierta de injerto (A2), pudiendo reemplazarse parcialmente el estireno y/o el acrilonitrilo (menos de 50% en peso) por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o anhídrido maleico o mezclas de los mismos, en presencia de al menos un látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) con un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ de 150 a 800 nm, donde el látex de caucho aglomerado (A1) se obtiene por aglomeración de al menos un látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) que tiene un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ igual o inferior a 120 nm, preferiblemente igual o inferior a 110 nm;
- 10 (B) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero (B) de alfa-metilestireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazarse el alfa-metilestireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;
- 15 (C) de 20 a 40% en peso de al menos un copolímero (C) de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazarse el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;
- 20 en donde el copolímero C tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 150.000 a 300.000 g/mol;
- (D) de 10 a 30% en peso de al menos un terpolímero aleatorio (D) que comprende de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un anhídrido cíclico α , β etilénicamente insaturado, de 60 a 74% en peso de unidades recurrentes de un monómero vinílico aromático y de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un monómero de maleimida;
- 25 (E) de 0,1 a 5% en peso, de al menos un copolímero en bloque elastomérico (E) que comprende al menos un bloque S que forma una fase dura e incorpora unidades de un monómero vinilaromático y al menos un bloque elastomérico B/S que forma una fase blanda e incorpora ambas unidades de un monómero vinilaromático y de un dieno conjugado, donde S es el bloque vinilaromático y B/S es la fase blanda, en donde el bloque se construye aleatoriamente a partir de unidades de dieno y unidades vinilaromáticas, y donde la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es superior a 25°C, y la del bloque B/S es inferior a 25°C, y la razón de volumen de fase del bloque S al bloque B/S se selecciona de modo que la proporción de fase dura en el copolímero en bloque completo sea de 1 a 40% en volumen y la proporción del dieno sea inferior a 50% en peso, basándose en el copolímero en bloque completo (E);
- 30 (F) 0 a 5% en peso de otros aditivos y/o coadyuvantes de procesado (F);
- 35 en donde los componentes A, B, C, D, E y, si está presente F, suman 100% en peso.

2. Una composición de moldeo termoplástica que comprende los componentes A, B, C, D, E' y F:

- (A) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero de injerto (A) que consiste en 15 a 60% en peso de una cubierta de injerto (A2) y de 40 a 85% en peso de un sustrato de injerto - un aglomerado látex de caucho de butadieno - (A1), donde (A1) y (A2) suman 100% en peso, obtenido por polimerización en emulsión de
- 40 estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 65:35 para obtener una cubierta de injerto (A2), pudiendo reemplazarse el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso) por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o anhídrido maleico o mezclas de los mismos, en presencia de al menos un látex de caucho de butadieno aglomerado (A1) con un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ de 150 a 800 nm,
- 45 donde el látex de caucho aglomerado (A1) se obtiene por aglomeración de al menos un látex de caucho de butadieno de partida (S-A1) que tiene un diámetro mediano de partícula en pesoD₅₀ igual o inferior a 120 nm, preferiblemente igual o inferior a 110 nm;
- (B) de 15 a 35% en peso de al menos un copolímero (B) de alfa-metilestireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazarse el alfa-metilestireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;
- 50 (C) 20 a 40% en peso de al menos un copolímero (C) de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazarse el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente (menos de 50% en peso) por metacrilato de metilo, anhídrido maleico y/o 4-fenilestireno;
- 55 en donde el copolímero C tiene una masa molar promedio en peso M_w de 150.000 a 300.000 g/mol;
- (D) de 10 a 30% en peso de al menos un terpolímero aleatorio (D) que comprende de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un anhídrido cíclico α , β etilénicamente insaturado, de 60 a 74% en peso de unidades recurrentes de un monómero vinílico aromático y de 13 a 27% en peso de unidades recurrentes de un monómero de maleimida;
- (E') 0,1 a 5% en peso, de al menos un copolímero en bloque elastomérico (E') - un copolímero en bloque

ES 2 950 797 T3

- 5 acoplado de dieno conjugado/monovinilareno - que comprende uno o más bloques de polímeros en gradientes de dieno conjugado/monovinilareno, donde – en el copolímero en bloque final - todo el dieno conjugado se incorpora a los bloques en gradiente y, basándose en el peso total del copolímero en bloque final, el monovinilareno está presente en una cantidad del 55 al 80% en peso, y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 20 a 45% en peso;
(F) 0 a 5% en peso de otros aditivos y/o coadyuvantes de procesado (F);
- donde los componentes A, B, C, D, E' y, si está presente, F, suman 100% en peso.
3. La composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 1, que comprende:
- 10 de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
de 0,3 a 3% en peso de componente (E),
de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso de componente (F).
- 15 4. La composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 2 que comprende:
- de 20 a 30% en peso de componente (A),
de 20 a 30% en peso de componente (B),
de 25 a 35% en peso de componente (C),
de 15 a 25% en peso de componente (D),
20 de 0,3 a 3% en peso de componente (E'),
de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso de componente (F).
5. La composición de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente (D) tiene una temperatura de transición vítrea T_G en el intervalo de 180 a 200°C, más preferiblemente de 185 a 196°C.
- 25 6. La composición de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (D) es un terpolímero constituido por unidades recurrentes de anhídrido maleico, estireno y N-fenilmaleimida.
7. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 a 6, en donde el bloque B/S del copolímero en bloque (E) está compuesto por 75 a 30% en peso de monómero vinilaromático y 25 a 70% en peso de dieno.
- 30 8. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 a 7, en donde el copolímero en bloque (E) está preparada a partir de una composición de monómero que consiste en 25 a 39% en peso de dieno y 75 a 61% en peso del monómero vinilaromático.
- 35 9. Composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 a 8, en donde el copolímero en bloque (E) es una de las fórmulas generales S-(B/S)-S, X-[-(B/S)-S]₂ e Y-[-(B/S)-S]₂, preferiblemente S-(S/B)-S, donde X es el radical de un iniciador n-funcional, Y es el radical de un agente de acoplamiento m-funcional y S y B/S se definen como antes.
- 40 10. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 a 9, en donde el copolímero en bloque (E) es aquel cuya fase blanda está dividida en bloques (B/S)₁-(B/S)₂; (B/S)₁-(B/S)₂-(B/S)₁ y (B/S)₁-(B/S)₂-(B/S)₃; cuya razón de compuesto vinilaromático/dieno difiere en los bloques individuales B/S o cambia continuamente dentro de un bloque dentro de los límites (B/S)₁ (B/S)₂, estando la temperatura de transición vítrea T_G de cada subbloque por debajo de 25°C.
11. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 5 a 10, en donde en el copolímero en bloque (E) el monómero vinilaromático es estireno y el dieno conjugado es 1,3-butadieno.
- 45 12. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 4 a 6, en donde el copolímero en bloque (E') comprende al menos tres, preferiblemente tres, bloques de polímeros en gradiente consecutivos de dieno conjugado/monovinilareno.
- 50 13. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 6 o 12, en donde en cada bloque de polímero en gradiente individual del copolímero en bloque (E') el monovinilareno está presente en una cantidad de 2 a 18% en peso basándose en el peso total del copolímero en bloque final y el dieno conjugado está presente en una cantidad de 8 a 17% en peso basándose en el peso total del copolímero en bloque final.
14. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 6, 12 o 13, donde el copolímero en bloque (E') comprende al menos una cadena polimérica de fórmula S1-S2-B1/S3-B2/S4-B3/S5~, en donde S1 y S2 son bloques de monovinilareno, los bloques B1/S3, B2/S4, B3/S5 son bloques en gradiente que contienen una mezcla de monovinilareno y dieno conjugado, y ~ es el enlace con el agente de acoplamiento.

ES 2 950 797 T3

15. La composición de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el componente (B) es un copolímero con un peso molecular Mw de 20 000 a 220 000 g/mol y un índice de fluidez (MFI) de 5 a 9 g/10 min.
- 5 16. Un procedimiento para la preparación de la composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 5 a 10 o 15 mediante mezcla en estado fundido de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y, si estuviera presente (F), a temperaturas en el rango de 160°C a 400°C.
17. Un procedimiento para la preparación de la composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 6 o 12 a 15 mediante mezcla en estado fundido de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y, si estuviera presente (F), a temperaturas en el intervalo de 160°C a 400°C.
- 10 18. Artículos moldeados fabricados a partir de la composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
19. El uso de los artículos moldeados según la reivindicación 18 para aplicaciones en el sector de la automoción, el hogar y el cuidado de la salud y en la industria electrónica.
- 15 20. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 5 a 10 o 15, en donde el componente E es parcialmente reemplazado por un componente E' que es al menos un copolímero en bloque elastomérico (E') - un bloque acoplado de dieno conjugado/monovinilareno copolímero - que comprende uno o más bloques de polímeros en gradiente de dieno conjugado/monovinilareno, donde - en el copolímero en bloque final - todo el dieno conjugado se incorpora a los bloques en gradiente, y - basándose en el peso total del copolímero en bloque final - el monovinilareno, preferiblemente estireno, está presente en una cantidad de 55 a 80% en peso, preferiblemente de 61 a 64% en peso, y el dieno conjugado, preferiblemente butadieno, está presente en una cantidad de 20 a 45% en peso, preferiblemente de 36 a 39% en peso.
- 20