



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 304 067**

⑮ Int. Cl.:

C08G 77/06 (2006.01)

C08F 283/12 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **99954707 .8**

⑯ Fecha de presentación : **04.10.1999**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1141093**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

⑭ Título: **Modificadores de impacto basados en goma de silicona polimerizada en emulsión, procedimiento de fabricación y mezclas de los mismos.**

⑩ Prioridad: **07.12.1998 US 207073**

⑬ Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2008

⑭ Inventor/es: **Craig, Daniel, Horace y**
Hu, Rong

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2008

⑭ Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Modificadores de impacto basados en goma de silicona polimerizada en emulsión, procedimiento de fabricación y mezclas de los mismos.

5 La presente invención se refiere a modificadores de impacto con una base de goma de silicona, en la forma de injertos que contienen un monómero alquenilo polimerizado, tal como estireno y acrilonitrilo, de partículas de goma de silicona polimerizadas en emulsión, que tienen un promedio del tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 400 nm o más. Más particularmente, la presente invención se refiere a la utilización de estos modificadores de impacto, que contienen alquenilo polimerizado, en resinas termoplásticas para proporcionar composiciones termoplásticas que tienen una resistencia al impacto aumentada y una resistencia a las condiciones climáticas mejorada.

10 Como mostró Craig en la Patente de EE.UU. nº. 5.726.270, se proporcionan dispersiones acuosas de organopolisiloxanos en la forma de partículas de organopolisiloxano monomodal que tienen un tamaño de partícula, determinado previamente, superior a aproximadamente 2 micrómetros. Como se discute en la Patente de EE.UU nº. 5.726.270, las prácticas de fabricación actuales para fabricar dispersiones de organopolisiloxano, a menudo, emulsionan fluidos o gomas de organopolisiloxano existentes previamente bajo condiciones de alto cizallamiento. Los procedimientos alternativos incluyen precursores de siloxano agitados en masa en agua en presencia de un tensioactivo. Se han descrito procedimientos de polimerización en emulsión adicionales, tales como los mostrados en la Patente de EE.UU nº. 2.891.920, 20 que describe el uso de un catalizador base con un tensioactivo catiónico, y en el documento J.P. 62141029 A2 870624, que está dirigida a una adición continua de un emulsión previa de un precursor de ciclo-siloxano.

15 Aunque hay distintos procedimientos disponibles para fabricar emulsiones acuosas de polisiloxano que tienen un promedio de tamaño de partícula de aproximadamente 10 a 300 nm, estas dispersiones, a menudo, están restringidas a aplicaciones tales como cuidado personal, adhesivos y revestimientos, en las que los tamaños de partícula pequeños proporcionan ventajas frecuentemente.

20 Sería deseable, por tanto, poder fabricar dispersiones acuosas de partículas de goma de silicona polimerizada en emulsión para extender la utilidad de las emulsiones acuosas de polisiloxano a gomas de silicona en emulsión que tengan un promedio del tamaño de partícula de aproximadamente 400 nm o mayor.

25 Además, sería deseable proporcionar modificadores de impacto a baja temperatura, en la forma de injertos que contienen monómeros de alquenilo polimerizado, de estas partículas de goma de silicona polimerizada en emulsión.

30 35 Además, sería deseable proporcionar composiciones termoplásticas que comprendan un polímero termoplástico y una cantidad efectiva de un modificador de impacto, en la forma de un injerto que contiene un monómero de alquenilo polimerizado, de una goma de silicona polimerizada en emulsión que tenga un tamaño de partícula de 400 nm o mayor.

40 Las partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula de 400 nm o mayor, se pueden fabricar mediante una única etapa de un proceso semi-continuo que implica la polimerización en emulsión de precursores de siloxano sometidos a bajo cizallamiento, sustancialmente, en condiciones de no homogeneización.

45 Como se utilizará en este documento a partir de ahora, la expresión “proceso semi-continuo” significa la introducción, bajo condiciones de polimerización en emulsión, de los precursores de siloxano goma de silicona, octametilciclotetrasiloxano y γ -mercaptopropiltrimetoxsilano, en un reactor a lo largo de un periodo de tiempo extenso, por ejemplo, de 2 a 12 horas y, preferentemente, de 4 a 8 horas.

50 55 La expresión proceso semi-continuo incluye también la utilización de condiciones de cizallamiento moderadas y/o bajas, sin homogeneización, durante la polimerización en emulsión de los precursores de siloxano goma de silicona. El grado de agitación utilizado durante el procesamiento semi-continuo de los precursores de siloxano goma de silicona minimiza la formación de partículas de goma de silicona que tienen un promedio de tamaño de partícula inferior a aproximadamente 400 nm.

60 Las partículas de silicona resultantes, por tanto, se injertan con un monómero alquenilo polimerizable, tal como un monómero de vinilo, para formar un envuelto de polímero de alquenilo polimerizado, para proporcionar modificadores del impacto valiosos para distintos polímeros termoplásticos, tales como poliésteres, policarbonatos, poliestercarbonatos, poliimidas, polieterimidas y poliamidas.

65 65 El procedimiento para la fabricación de un látex de goma de silicona acuosa comprende,

- (1) la adición semi-continua de precursores de siloxano goma de silicona en un reactor para proporcionar contacto, bajo agitación, con una mezcla de reacción que comprende agua y un catalizador-tensioactivo ácido a una temperatura en el intervalo de 30°C a 110°C, y
- (2) la recuperación de un látex de goma de silicona que comprende partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 μ m (micrómetros).

ES 2 304 067 T3

La presente invención proporciona, un procedimiento para la fabricación de un copolímero de injerto con base de goma de silicona que comprende,

- 5 (1) realización de la reacción a una temperatura de 50°C a 95°C entre (A) un látex de goma de silicona acuoso que tiene un pH de 3 a 9, fabricado a partir de octametilciclotetrasiloxano y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y que comprende partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 micrómetros, y (B) una mezcla acuosa que comprende, al menos, un monómero orgánico de alquenilo polimerizable, utilizándose una proporción suficiente de la mezcla (B) en la reacción para proporcionar entre un 15% y un 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, en base al peso total del copolímero de injerto, y
- 10 (2) coagulación del látex resultante de (1), y
- 15 (3) recuperación, lavado y secado posterior de los sólidos resultantes.

Además, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un copolímero de injerto con base de goma de silicona que comprende,

- 20 (1) realización de la reacción a una temperatura de 50°C a 95°C entre (A) un látex de goma de silicona acuoso que tiene un pH de 3 a 9, fabricado a partir de octametilciclotetrasiloxano y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y que comprende partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 micrómetros, y (B) una mezcla acuosa que comprende, estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de entre 90:10 a 50:50, utilizándose una proporción suficiente de mezcla (B) en la reacción para proporcionar entre un 15% y un 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, en base al peso total del copolímero de injerto, y
- 25 (2) coagulación del látex resultante de (1), y
- 30 (3) recuperación, lavado y secado posterior de los sólidos resultantes.

Todavía, la presente invención proporciona, además, una mezcla termoplástica que comprende (C), un polímero termoplástico, y (D) del 5% al 50% en peso, en base al peso de la mezcla termoplástica, de un copolímero de injerto de goma de silicona obtenido por el procedimiento de la reivindicación 1 y que tiene del 15% al 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, y partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 micrómetros.

Todavía, otro aspecto de la presente invención está dirigido a un procedimiento para la preparación de una mezcla termoplástica, que comprende la mezcla de (C), el polímero termoplástico, y (D) del 5% al 50% en peso, en base al peso de la mezcla termoplástica, de un copolímero de injerto de goma de silicona, obtenido por el procedimiento de la reivindicación 1 y que tienen del 15% al 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, y partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 micrómetros.

En la práctica de una forma del procedimiento de la invención, se forma inicialmente un látex de goma de silicona polimerizada en emulsión mediante la adición semi-continua a un reactor que contiene agua, que se está agitando tal como por agitación fuerte, a una temperatura en el intervalo entre 30°C y 110°C y, preferentemente de 75°C a 95°C, de la mezcla de monómeros de goma de silicona. La adición semi-continua de monómeros se puede realizar, en etapas, y de una forma gota a gota, a lo largo de un periodo superior a aproximadamente 24 horas. Inicialmente, se puede usar una cantidad efectiva de un tensioactivo en el reactor, como parte de la mezcla acuosa agitada, o se puede introducir con los monómeros de goma de silicona.

Entre los tensioactivos que se pueden utilizar, se prefiere el ácido dodecilbencenosulfónico. Los tensioactivos que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen catalizadores-tensioactivos ácidos, por ejemplo, ácidos sulfónicos, tales como los ácidos alquil- y alcaril-sulfónicos y mezclas de sales de ácidos sulfónicos tensioactivas con ácidos minerales fuertes. Ácidos sulfónicos adicionales catalizadores/tensioactivos se muestran en la Patente de EE.UU nº. 3.294.725, y en la Patente de EE.UU nº. 5.726.270 de Craig.

Los monómeros de goma de silicona son octametilciclotetrasiloxano y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano. Se puede usar silano reticulado a un porcentaje entre el 0,1% y el 30% en peso de la mezcla de monómeros de goma de silicona.

En la preparación del injerto de látex de goma de silicona polimerizada en emulsión, se puede usar un monómero de alquenilo polimerizable adecuado, sólo, o en combinación como una mezcla de dos o más monómeros de alquenilo, tales como estireno, cianurato de trialilo, acrilonitrilo y metilmetacrilato, en combinación con el látex de goma. Cuando se usa una mezcla de estireno y acrilonitrilo, su relación en peso es entre 90:10 a 50:50.

La proporción de monómero de alquenilo y del látex de goma polimerizada en emulsión puede variar ampliamente en el intervalo de los porcentajes en peso indicados en la reivindicación 1.

ES 2 304 067 T3

Con el fin de que los expertos en la técnica puedan poner en práctica mejor la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos como forma de ilustración, y no como forma de limitación. Todas las partes son en peso a menos que se indique de otra forma.

5 El porcentaje en peso de las muestras de sólidos de látex se determina después de secado a un peso constante con un secador por microondas gravimétrico CEM Labwave 9000. Las distribuciones del tamaño de partícula se obtienen usando un instrumento para determinar el tamaño de partícula Nicomp 370 Submicron, aplicando un protocolo de análisis Gaussiano.

10 Ejemplo 1

Se añaden, simultáneamente, dos corrientes de alimentación, gota a gota, a lo largo de un periodo de siete horas, en un reactor de 2000 ml que contiene 450 g de agua, que se está agitando continuamente y está a una temperatura de 86°C. Una de las corrientes de alimentación es una disolución de 9,35 g de ácido dodecilbencenosulfónico en 300 g de agua; la segunda corriente de alimentación esta constituida por 931 g de octametilciclotetrasiloxano. La mezcla de reacción resultante se calienta y se agita durante 7 horas más. Posteriormente, se agita a temperatura ambiente.

20 Se añaden en masa 28,3 g de γ -mercaptopropiltrimetoxsilano a la mezcla de reacción anterior, a temperatura ambiente, y la mezcla resultante se calienta de nuevo a 86°C y se mantiene a 86°C durante 12 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se caracteriza. Se obtiene un látex de goma de silicona que tiene un 51,5% en peso de sólidos y un promedio en volumen del tamaño de partícula de 700 nm.

25 Se bombea una mezcla de estireno y acrilonitrilo, a lo largo de un periodo de dos horas, en un reactor de vidrio de 5 litros que contiene una mezcla, agitada a 80°C, de 1751 g de agua destilada y 1693 g del látex de la goma de silicona anterior, que se ha neutralizado a un pH de 6,5 con 4 g de bicarbonato sódico disueltos en 50 ml de agua. La mezcla de estireno y acrilonitrilo está constituida por 573 g de estireno, 286 g de acrilonitrilo, 1,3 g de diocilsulfosuccinato sódico en una mezcla de etanolagua de 50/50, y 2,6 g de t-amilperoxiocioato. La mezcla de reacción resultante se calienta a 85°C durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtienen un látex del copolímero de injerto de goma de silicona. El látex del copolímero de injerto de goma de silicona tiene un 30 40,4% en peso de sólidos totales, y el promedio en volumen del tamaño de partícula es de 741 nm.

35 El látex del copolímero de injerto anterior se coagula en una disolución acuosa del 1,5% de cloruro cálcico, mantenienda a 85°C, mediante la adición lenta de 1 parte del látex a dos partes de la disolución de cloruro cálcico. Los sólidos del polímero resultante se filtran, se lavan con agua destilada a temperatura ambiente y se secan en un horno bajo vacío, a temperatura ambiente, durante 24 horas y, posteriormente, a 70°C durante, al menos, 24 horas. Se obtiene un polvo fino.

40 El procedimiento anterior se repite para formar copolímeros de injerto con base de silicona comparativos a partir de látex de goma de silicona comparativos. Aunque se usan, sustancialmente, los mismos monómeros de siloxano para fabricar los látex de goma de silicona comparativos, estos látex de goma de silicona comparativos no se realizan de una forma semi-continua según la práctica de la invención.

45 Por ejemplo, en lugar de introducir los reactivos siloxano, gota a gota, de una forma semi-continua, los reactivos de siloxano se mezclan inicialmente bajo condiciones de alto cizallamiento durante 5 minutos a 8000 rpm. Posteriormente, la mezcla se pasa dos veces a través de un homogeneizador para dos pasos, bajo una presión de 48263,3 kPa (7000 psi) para formar una emulsión previa estable. Después de agitación durante 6 horas, a 80°C, se deja enfriar a temperatura ambiente para proporcionar un látex de goma de silicona que tiene un promedio del tamaño de partícula de 240 nm. Este látex de goma de silicona se injerta con un estireno y acrilonitrilo, siguiendo, sustancialmente, el mismo procedimiento que se mostró anteriormente. El látex del copolímero de injerto de goma de silicona resultante 50 tiene un 37% en peso de sólidos totales.

55 Se prepara un látex de goma de silicona adicional por agitación constante de una mezcla de precursores de siloxano durante 3 horas a 89°C, seguido por la adición, gota a gota, a la mezcla resultante, a lo largo de tres horas, de una emulsión previa de precursores de siloxano goma de silicona adicionales. Después de la reacción posterior durante tres horas, se forma un látex de goma silicona que tienen un promedio del tamaño de partícula de 170 nm. El látex del copolímero de injerto de goma de silicona resultante tiene un total de sólidos del 35% en peso.

Ejemplo 2

60 Se prepararon mezclas secas a partir de los respectivos copolímeros de injerto con base de silicona, basados en los látex de goma de silicona respectivos, que tienen un promedio de tamaño de partícula de 170 nm, 240 nm y 700 nm. Se usan 54 partes del copolímero de injerto con base de silicona, 46 partes de un copolímero estireno-acrilonitrilo 75:25 en peso, y 1 parte del estabilizador Irganox 1076. Las mezclas secas respectivas se mezclaron y se extruyeron para obtener gránulos, usando una extrusora de tornillo doble Welding Engineers 20 mm, estableciendo la temperatura a 232°C (450°F), 400 rpm y a una velocidad 6,8-7,7 kg (15-17 libras)/hora. Los gránulos se moldearon por inyección en los especímenes de ensayo usando un moldeador por inyección Engel de 30 toneladas, con una temperatura de la cuba establecida a 232°C (450°F) y una temperatura del molde de 63°C (145°F).

ES 2 304 067 T3

Los valores de impacto Izod son promedios de seis muestras, anchura del espécimen de 3,175 mm (0,125 pulgadas), capacidad del péndulo de 0,907 kg (2 libras), obtenidos usando un Instrumento monitor/impacto modelo nº 43-02 de Testing Machines Inc., a temperatura ambiente.

- 5 Los datos de impacto Izod generados por los materiales termoplásticos se muestran en la Tabla siguiente, en la que SAN significa copolímero de estireno-acrilonitrilo:

	Injecto	Goma de silicona	Impacto Izod TA	
	Copolímero/SAN	Tamaño de	(ft-lb/in)	J/m
	(partes en peso)	partícula (nm)		
10	54/46	240	(1,0)	53,3
15	54/46	170	(1,0)	53,3
20	54/46	700	(3,5)	186,6

Los resultados anteriores muestran que el látex de silicona fabricado según el procedimiento de la presente invención puede proporcionar modificadores de impacto que se pueden usar para fabricar mezclas termoplásticas que tienen una resistencia al impacto y a las condiciones climáticas mejoradas.

25 Los modificadores del impacto de la presente invención se pueden usar, también, para dotar de resistencia al impacto y a las condiciones climáticas a otras mezclas termoplásticas que incluyen aquellas que comprenden, al menos, un poliéster, policarbonato, poliestercarbonato, poliamida, poliimida, polieterimida, éter de polifenileno, poliestireno o un copolímero de estireno con acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, o copolímeros de los mismos. Estas mezclas con modificación al impacto se usan en muchas aplicaciones que requieren una buena resistencia al impacto frente a bajas temperaturas y a las condiciones climáticas, que incluyen automóviles, edificios, y aplicaciones en la construcción, y en artículos de fabricación tales como muebles de jardín, barcas, rótulos, cerramientos exteriores para dispositivos de interfase, eléctricos o de telecomunicaciones, tales como dispositivos de interfase de redes inteligentes (SNID), y similares.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un copolímero de injerto con base de goma de silicona que comprende,

- (1) realización de la reacción a una temperatura de 50°C a 95°C entre (A) un látex de goma de silicona acuoso que tiene un pH de 3 a 9, y que comprende partículas de goma de silicona que tienen un volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 μm (micrómetros), fabricado mediante la reacción entre octametilciclotetrasiloxano y gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano y (B) una mezcla acuosa que comprende, al menos, un monómero orgánico de alquenilo polimerizable, utilizándose una proporción suficiente de la mezcla (B) en la reacción para proporcionar entre un 15% y un 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, en base al peso total del copolímero de injerto, y
- (2) coagulación del látex resultante de (1), y
- (3) recuperación, lavado y secado posterior de los sólidos resultantes.

2. Un procedimiento para la fabricación de un copolímero de injerto con base de goma de silicona, según la reivindicación 1, en la que

- (B) es una mezcla acuosa que comprende, estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de entre 90:10 y 50:50.

3. Una mezcla termoplástica que comprende (C), un polímero termoplástico, y (D) del 5% al 50% en peso, en base al peso de la mezcla termoplástica, de un copolímero de injerto de goma de silicona que tiene del 15% al 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, y partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 μm (micrómetros), fabricado por la reacción entre octametilciclotetrasiloxano y gamma-mercaptopropiltrimetoxisilano.

4. Una mezcla termoplástica según la reivindicación 3, en la que el polímero termoplástico es, al menos, un poliéster, policarbonato, poliestercarbonato, poliamida, polieterimida, éter de polifenileno, poliestireno o un copolímero de estireno con acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, o copolímeros de los mismos.

5. Un procedimiento para preparar una mezcla termoplástica que comprende (C), un polímero termoplástico, y (D) del 5% al 50% en peso, en base al peso de la mezcla termoplástica, de un copolímero de injerto de goma de silicona que tiene del 15% al 75% en peso de una envuelta de polímero de alquenilo, y partículas de goma de silicona que tienen un promedio en volumen del tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 2 μm (micrómetros), obtenidos según el procedimiento de la reivindicación 1.

40

45

50

55

60

65