

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 655**

51 Int. Cl.:

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08L 23/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2004 E 04766845 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 1670851**

54 Título: **Composición de elastómeros termoplásticos que contiene microgeles**

30 Prioridad:

**27.09.2003 DE 10345043**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2013**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
51369 Leverkusen , DT**

72 Inventor/es:

**HEILIGER, LUDGER;  
FRÜH, THOMAS;  
MÜLLER, VOLKER;  
TEBBE, HEIKO;  
OBRECHT, WERNER;  
SCHUSTER, ROBERT, HANS y  
DR. MÜLLER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 398 655 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 elastómeros termoplásticos que contiene microgeles

**Introducción:**

5 La presente invención se refiere a una composición de elastómeros termoplásticos que contiene materiales termoplásticos así como microgeles reticulados, que no están reticulados mediante radiación de alta energía, a procedimientos para su preparación, a su uso para la preparación de artículos moldeados que pueden tratarse termoplásticamente, así como artículos moldeados fabricados a partir de la composición de elastómeros termoplásticos.

**Estado de la técnica**

10 Se conoce el uso de microgeles para el control de propiedades de elastómeros (por ejemplo documentos EP-A-405216, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 19701487, DE 19701489, DE 19701488, DE 19834804, DE 19834803, DE 19834802, DE 19929347, DE 19939865, DE 19942620, DE 19942614, DE 10021070, DE 10038488, DE 10039749, DE 10052287, DE 10056311 y DE 10061174). En los documentos EP-A-405216, DE-A-4220563 así como en el documento GB-PS-1078400 se reivindica el uso de microgeles de CR, BR y NBR en mezclas con cauchos que contienen dobles enlaces. En el documento DE 19701489 se describe el uso de microgeles posteriormente modificados en mezclas con cauchos que contienen dobles enlaces tales como NR, SBR y BR.

El uso de microgeles para la preparación de elastómeros termoplásticos no se enseña en ninguno de estos documentos.

20 En Chinese Journal of Polymer Science, volumen 20, n.º 2, (2002), 93 - 98, se describen microgeles completamente reticulados mediante radiación de alta energía y su uso para el aumento de la resistencia al impacto de plásticos. De manera similar, el documento US 20030088036 A1 da a conocer composiciones de resina de curado térmico, reforzadas, en cuya preparación se mezclan igualmente partículas de microgel reticuladas por radiación con prepolímeros de curado térmico (véase también el documento EP 1262510 A1). En estos documentos se menciona como fuente de radiación preferida para la preparación de las partículas de microgel una fuente radiactiva de cobalto. Mediante el uso de la reticulación por radiación se obtienen partículas de microgel reticuladas de manera muy homogénea. Sin embargo, es desventajoso en este tipo de reticulación particularmente que una transferencia de este procedimiento de la escala de laboratorio a una instalación a gran escala no es realista tanto por puntos de vista económicos como por aspectos de seguridad en el trabajo. En los documentos mencionados no se usan microgeles reticulados no mediante radiación de alta energía. Adicionalmente, con el uso de microgeles completamente reticulados por radiación, es inmediata la modificación modular desde la fase de matriz hasta la fase dispersa. Mediante esto pueden producirse, con sollicitación repentina, efectos de discontinuidad entre la matriz y la fase dispersa, de manera que se ven afectadas las propiedades mecánicas, el comportamiento de hinchamiento y la corrosión interna por fisuras etc.

30 Por el documento DE 3920332 se conocen composiciones de resinas reforzadas con caucho que comprenden (i) una resina de matriz con una temperatura de transición vítrea de al menos 0 °C y (ii) del 1 % al 60 % en peso de partículas de caucho dispersas en la resina de matriz. Las partículas dispersas están caracterizadas porque están constituidas por copolímeros de bloque hidrogenados de un dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo. Las partículas presentan forzosamente dos temperaturas de transición vítrea, encontrándose una a -30 °C o inferior. Las partículas presentan una estructura de microfases de microfases separadas con segmentos duros y segmentos blandos, en la que los segmentos duros y los segmentos blandos están laminados entre sí de manera alterna en forma de capas múltiples concéntricas. La preparación de estas partículas especiales es muy costosa, dado que debe prepararse inicialmente una solución en disolventes orgánicos a partir de los productos de partida para las partículas (copolímeros de bloque). En la segunda etapa se añade agua y eventualmente emulsionantes, se dispersa la fase orgánica en agregados adecuados, se extrae a continuación el disolvente y se fijan entonces las partículas dispersas en agua mediante reticulación con un peróxido. Es además muy difícil preparar, según este procedimiento, tamaños de partícula inferiores a 0,25 µm, lo que es desventajoso para el comportamiento de flujo.

50 Por el documento DE 3922103 se conoce un procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros termoplásticos en forma de polvo a partir de emulsiones acuosas mediante coagulación conjunta de un copolímero de tipo caucho parcialmente reticulado, en forma de partícula y de una resina termoplástica. Los copolímeros de tipo caucho parcialmente reticulados son copolímeros de injerto y presentan una estructura núcleo-envuelta. Por lo tanto no son copolímeros estadísticos. No se mencionan composiciones de elastómeros termoplásticos. Adicionalmente, los copolímeros de caucho obtenidos según este procedimiento están parcialmente reticulados y presentan una baja densidad de reticulación, de modo que el índice de hinchamiento es relativamente alto. Los copolímeros de tipo caucho poco reticulados de este tipo presentan una baja estabilidad de conformación en la incorporación en resinas termoplásticas o termoplásticos, se cizallan y los fragmentos se congregan para dar materiales conformados de manera irregular. Las inhomogeneidades que resultan de esto conducen a defectos en la superficie de los cuerpos moldeados termoplásticos (picaduras). Por tanto son desventajosos los copolímeros de injerto de tipo caucho poco reticulados de este tipo.

Por el documento US 5536613 se conoce un procedimiento para la preparación de una composición de tóner que contiene una resina de tóner, que es una resina termoplástica parcialmente reticulada. Sin embargo, este documento menciona únicamente partículas termoplásticas. No se describen partículas de caucho.

5 Por el documento DE 10035493 se conoce un procedimiento para la preparación de partículas de caucho reticuladas. El documento DE 10035493 da a conocer también el uso de partículas de caucho reticuladas como carga en caucho y termoplásticos. Sin embargo no se describe la preparación de composiciones de elastómeros termoplásticos. El uso de partículas de caucho reticuladas como carga también implica el uso de partículas duras de microgel que presentan altas temperaturas de transición vítrea habitualmente superiores a 100 °C y están reticuladas con altas cantidades de peróxido, de modo que no pueden resultar elastómeros termoplásticos.

10 De manera similar, el documento JP 02053803 describe microgeles con un contenido de estireno de al menos el 70 % en peso, que por consiguiente presentan temperaturas de transición vítrea superiores a 50 °C, siendo por tanto termoplásticos. Por consiguiente no pueden formarse composiciones de elastómeros termoplásticos.

15 El documento US 4173556 describe composiciones "elastoplásticas" de caucho y poliamida. Estas composiciones se preparan mediante dos procedimientos distintos. El primer procedimiento es el procedimiento de la vulcanización dinámica, tal como se mencionó anteriormente. El segundo procedimiento implica la incorporación del caucho mediante molienda. No se describe la preparación ni la incorporación de microgeles.

El documento US 5.075.280 da a conocer aleaciones poliméricas blandas, que pueden tratarse termoplásticamente con propiedades elásticas, que contienen poliamidas y copolímeros de caucho particulados parcialmente reticulados, preparándose éstos a base de acrilatos.

20 El documento EP 0 153 587A da a conocer masa moldeadas termoplásticas elastoméricas que contienen polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos, tales como particularmente poliamidas, y un polímero elástico de caucho preparado mediante polimerización en emulsión a base de acrilatos.

El documento EP 0 259 097A da a conocer modificadores de la resistencia al impacto que igualmente están basados en acrilatos.

25 El documento EP 0 122 516A da a conocer aleaciones poliméricas blandas de un caucho de injerto A) y un copolímero de tipo caucho parcialmente reticulado de un acril-acrilato D).

El documento DE 199 21 415A da a conocer un procedimiento para la preparación de mezclas poliméricas usando cauchos de nitrilo con funcionalidad glicidilo. En caso de los cauchos de nitrilo con injerto de glicidilo se trata de microgeles reticulados que se preparan mediante polimerización en emulsión.

### 30 **Objetivo**

Los materiales poliméricos pueden dividirse en varios grupos según su estructura, su comportamiento mecánico de deformación y de manera correspondiente a esto según sus propiedades y campos de aplicación. Tradicionalmente se encuentran por un lado los termoplásticos amorfos o parcialmente cristalinos que están constituidos por cadenas poliméricas largas, no reticuladas. A temperatura ambiente los termoplásticos son de duro-frágiles a viscoplásticos. 35 Estos materiales se plastifican mediante presión y temperatura y a este respecto pueden deformarse. Por otro lado se encuentran los elastómeros o materiales de goma. En caso de elastómeros se trata de un producto de caucho reticulado. A este respecto puede tratarse de caucho natural o sintético. Los cauchos pueden tratarse sólo en el estado no reticulado. Entonces presentan un comportamiento viscoplásticos. Inicialmente mediante la adición de productos químicos de reticulación, tales como por ejemplo azufre o peróxido, se obtiene con calentamiento posterior un vulcanizado o la goma elástica. En este "proceso de vulcanización", las moléculas de caucho 40 individuales fijadas de manera suelta se enlazan químicamente entre sí mediante la construcción de enlaces químicos. Según esto se transforma el preproducto amorfo caucho en el elastómero con la elasticidad de goma típica. El proceso de vulcanización no es reversible, salvo mediante destrucción térmica o mecánica.

45 Los elastómeros termoplásticos (a continuación brevemente TPE) muestran un comportamiento completamente distinto. Estos materiales se vuelven plásticos con calentamiento y se vuelven de nuevo elásticos con enfriamiento. A diferencia de la reticulación química, en caso de los elastómeros se trata en este caso de una reticulación física. En su estructura y en su comportamiento se encuentran los TPE así entre los termoplásticos y los elastómeros, y unen la fácil procesabilidad de los termoplásticos con las propiedades esenciales de gomas. Por encima de Tg hasta el punto de fusión o hasta la temperatura de reblandecimiento, los TPE se comportan como elastómeros, sin embargo pueden tratarse de manera termoplástica a temperaturas superiores. Mediante la reticulación física por 50 ejemplo a través de zonas (parcialmente) cristalinas se produce con enfriamiento una estructura termoreversible con propiedades elásticas.

A diferencia del tratamiento de caucho, en el tratamiento de materiales de TPE no subyace ningún proceso de frío/calor sino un proceso de calor/frío. Si se considera sobre todo en materiales de TPE blandos, altamente 55 elásticos el comportamiento de fusión o reblandecimiento de estructura viscosa destacado, entonces pueden usarse en el tratamiento de TPE los procedimientos termoplásticos habituales tales como moldeo por inyección, extrusión,

cuerpos huecos, moldeo por soplado y embutición profunda. Las propiedades del producto dependen en primer lugar de la estructura y de la morfología de fases; en las aleaciones elastoméricas desempeñan un gran papel por ejemplo el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula o la extensión de partículas de la fase dispersa. Estas características estructurales pueden verse influidas en el tratamiento en ciertos límites. Otra ventaja esencial de los materiales de TPE con respecto a los elastómeros clásicos, químicamente reticulados puede observarse en la idoneidad básica para la reprocesabilidad. Como en todos los plásticos se establece también en los materiales de TPE una reducción de la viscosidad que aumenta con el número de etapas de tratamiento, que sin embargo no conduce a ningún empeoramiento significativo de las propiedades de producto.

Desde el descubrimiento de los TPE, esta clase de material se caracteriza porque se forma mediante la combinación de una fase dura y una fase blanda. Los TPE conocidos hasta ahora se dividen en dos grupos principales:

- copolímeros de bloque y
- aleaciones de termoplásticos con elastómeros.

Copolímeros de bloque:

La composición de los co-monómeros determina la proporción de fase dura con respecto a fase blanda, determina qué fase representa la matriz y cuáles son las propiedades finales. Una morfología real puede distinguirse a nivel molecular cuando por ejemplo se agrega o cristaliza el componente minoritario. Es problemática en estos materiales la dependencia de la temperatura de esta fijación física de la morfología, es decir existe una temperatura límite a la que se disgrega la fijación de la morfología. Esto puede producir problemas en el tratamiento mediante modificaciones de las propiedades asociadas a ello.

A los polímeros de bloque pertenecen por ejemplo copolímeros de bloque de estireno (TPE-S), tales como tipos de butadieno (SBS), isopreno (SIS) y etileno/butileno (SEBS), copolímeros de bloque de poliéter-poliámidas (TPE-A), copoliésteres termoplásticos, ésteres de poliéter (TPE-E) y poliuretanos termoplásticos (TPE-U) que se describen más adelante aún en más detalle en relación con los materiales de partida que pueden usarse según la invención.

El segundo grupo principal del material TPE son las aleaciones elastoméricas. Las aleaciones elastoméricas son combinaciones o mezclas de polímeros que contienen proporciones tanto termoplásticas como elastoméricas. La preparación se realiza mediante "mezclado", es decir mezclado intensivo en un dispositivo mezclador (mezcladora interna, prensa extrusora, o similares) de las sustancias brutas. Pueden producirse las más distintas proporciones de mezcla entre las fase dura y la fase blanda. La fase blanda puede encontrarse tanto no reticulada (TPE-0) como reticulada (TPE-V). En la combinación de TPE ideal no existen pequeñas partículas elastoméricas que están divididas uniformemente de manera finamente dispersa en la matriz termoplástica. Cuanto más fina sea la distribución y cuanto más alto sea el grado de reticulación de las partículas elastoméricas, más marcadas están las propiedades elásticas del TPE resultante. Esta combinación de TPE se prepara por ejemplo mediante la denominada "vulcanización dinámica" o extrusión reactiva, en la que se reticulan "*in situ*" las partículas de caucho durante el proceso de mezclado y dispersión (véase por ejemplo el documento US 5013793). El cuadro de propiedades de esta combinación depende así esencialmente de la proporción, del grado de reticulación y de la dispersión de las partículas de caucho. Mediante esta tecnología de combinación pueden prepararse las más diversas combinaciones. A este respecto se determinan las propiedades físico-mecánicas como también la estabilidad química y la compatibilidad frente a medios de contacto esencialmente mediante las propiedades individuales de los componentes de la combinación. Mediante la optimización de a "calidad de mezclado" y del grado de reticulación pueden mejorarse determinadas propiedades físicas. A pesar de ello es una característica de esta clase que la fase dispersa se encuentre conformada de manera irregular y dispersa de manera gruesa. Cuanto menos compatible sean los polímeros, más gruesa es la estructura que se produce. Son técnicamente interesantes especialmente las combinaciones no compatibles, tales como por ejemplo una fase dispersa de caucho NBR en una matriz de PP. Para mejorar en estos casos la compatibilidad y así influir en las propiedades finales del material que se produce de manera deseada, puede añadirse un agente de homogeneización antes de la vulcanización dinámica. Aproximadamente el 1 % del agente de homogeneización es suficiente para muchos casos de aplicación. Los medios de homogeneización se basan por regla general en copolímeros de bloque, cuyos bloques son compatibles con respectivamente una de las fases de combinación. Ambas fases pueden representar, según esto dependiendo de las proporciones de cantidad, tanto la fase continua como la discontinua. Hasta ahora no era posible ajustar de manera segura la morfología de este material. Para la generación de fases dispersa especialmente de manera finamente dividida son necesarias eventualmente grandes cantidades del agente de homogeneización, que sin embargo influyen a su vez negativamente en las propiedades límites del material final. Los vulcanizados termoplásticos preparados técnicamente y que pueden obtenerse comercialmente muestran un máximo de la distribución del diámetro de la fase dispersa entre 2 µm y 4 µm con elementos volumétricos individuales de hasta 30 µm.

Entre las aleaciones elastoméricas, las combinaciones más usuales se basan en EPDM con PP. Otras aleaciones elastoméricas se basan en combinaciones de NR/PP (caucho natural termoplástico), combinaciones de NBR/PP (NBR = caucho de acrilonitrilo-butadieno), combinaciones de IIR (XIIR)/PP (cauchos de butilo o halobutilo como componentes de fase elastoméricas), combinaciones de EVA/PVDC (mezcla de "Alcryn" de caucho de etileno-acetato de vinilo (EVA) y poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) como fase termoplástica) y combinaciones de NBR/PVC.

Sin embargo prácticamente no es posible un ajuste dirigido de la morfología de la fase dispersa y con ello un ajuste dirigido de las propiedades deseadas de los TPE en esta combinación polimérica de TPE debido a la formación “*in situ*” de la fase dispersa y a la pluralidad de parámetros que se incluyen a este respecto.

5 Los presentes inventores se propusieron por tanto el objetivo de encontrar nuevas composiciones con propiedades de elastómeros termoplásticos que pudieran prepararse fácilmente a partir de materiales de partida en sí conocidos y cuyas propiedades pudieran ajustarse de manera sencilla y previsible. Las nuevas composiciones deberían poder prepararse a gran escala y no deberían plantear problemas de seguridad en el trabajo. Adicionalmente no deberían producirse en las composiciones, con la sollicitación repentina, efectos de discontinuidad entre la matriz y la fase dispersa, de manera que se vieran afectadas las propiedades mecánicas, el comportamiento de hinchamiento y la corrosión interna por fisuras etc. La preparación de los microgeles para la composición debería ser sencilla y permitir el ajuste de las distribuciones de tamaño de partícula de las partículas de microgel de manera dirigida hasta obtener tamaños de partícula promedio muy pequeños.

### **Descripción de la invención**

15 Para lograr este objetivo se propone una composición de elastómeros termoplásticos del tipo mencionado anteriormente, conteniendo ésta al menos un material termoplástico (A), seleccionado de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 y elastómeros termoplásticos en forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) y al menos un microgel (B) reticulado no mediante radiación de alta energía, obtenido mediante polimerización en emulsión a base de partículas de caucho, seleccionado de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo (NBR) con contenidos de acrilonitrilo del 5 - 60 por ciento en peso, cauchos de nitrilo carboxilados (X-NBR) y cauchos de nitrilo parcial o completamente hidrogenados (HNBR), presentando los microgeles una forma esférica esencialmente uniforme, y ascendiendo la proporción en peso de material termoplástico (A) / microgel (B) a de 1 : 99 a 99 : 1.

25 De manera completamente sorprendente encontraron los inventores que es posible proporcionar composiciones con una combinación de propiedades novedosa mediante la incorporación de microgeles reticulados, que están reticulados no mediante radiación de alta energía, a base de homopolímeros o copolímeros estadísticos en materiales termoplásticos. Mediante la facilitación de las nuevas composiciones se logra vencer a este respecto sorprendentemente los inconvenientes mencionados anteriormente de los termoplásticos y TPE convencionales conocidos y simultáneamente proporcionar composiciones de elastómeros termoplásticos con propiedades de uso excelentes. Dado que mediante la incorporación de microgeles en materiales termoplásticos se obtiene 30 composiciones de elastómeros termoplásticos, es posible desacoplar el ajuste de la morfología de la fase dispersa espacial y temporalmente de la preparación del material de TPE. La formación de la morfología puede reproducirse de manera segura, dado que la fase dispersa es un microgel cuya morfología puede controlarse en la preparación de manera en sí conocida, y que ya no se modifica esencialmente con la incorporación en el material termoplástico. En las composiciones preparadas según la invención puede modificarse la microestructura polimérica tanto de la fase dispersa como de la fase continua en amplios límites, de modo que pueden prepararse TPE apropiados a partir 35 de materiales termoplásticos discrecionales, lo que no era posible según los procedimientos previos para la preparación de los TPE convencionales. Mediante el control del grado de reticulación y del grado de funcionalización en la superficie y en el núcleo de los microgeles dispersos, pueden controlarse además las propiedades deseadas de los TPE resultantes. También puede ajustarse de manera dirigida la temperatura de transición vítrea de la fase de microgel dispersa en los límites de -100 °C hasta menos de 50 °C, de manera que a su vez pueden ajustarse de manera dirigida las propiedades de los TPE resultantes. Debido a ello puede ajustarse de manera dirigida también la diferencia de las temperaturas de transición vítrea entre la fase dispersa y la fase continua y puede ascender por ejemplo a entre 0 °C y 250 °C. Con la nueva clase de TPE proporcionada por la invención se logra combinar además también polímeros compatibles termodinámicamente e incompatibles termodinámicamente para dar nuevos TPE, 40 que no serían accesibles según los procedimientos convencionales. En los nuevos TPE proporcionados por la invención, la fase dispersa y la fase continua pueden representar respectivamente la fase dura y la fase blanda. Mediante el control de las propiedades de los microgeles y de las proporciones de cantidades, la fase dispersa puede distribuirse en agrupaciones agregadas o de manera uniforme y puede existir en todas las formas intermedias en la matriz.

50 Esto no es posible con los TPE preparados según procedimientos convencionales, en los que se forma la fase dispersa “*in situ*” durante la preparación de los TPE.

Además, los inventores no sólo establecieron sorprendentemente que pueden prepararse elastómeros termoplásticos mediante la incorporación de microgeles en plásticos termoplásticos, sino que mediante la 55 incorporación de microgeles en elastómeros termoplásticos preparados por ejemplo según procedimientos convencionales pueden mejorarse de manera dirigida sus propiedades, tales como por ejemplo la resistencia a la deformación, transparencia.

Las composiciones según la invención pueden prepararse mediante un procedimiento sencillo a escala industrial, sin el uso de microgeles reticulados mediante radiación de alta energía. Los microgeles usados según la invención permiten una modificación modular menos directa entre la fase de matriz y la fase dispersa, lo que conduce a una mejora de las propiedades mecánicas de la composición.

De manera especialmente sorprendente, con el uso de elastómeros termoplásticos como componente (A) mediante la incorporación de los microgeles (B) preparados según la invención pueden mejorarse las propiedades físicas, tales como por ejemplo la transparencia y resistencia a aceites.

- 5 Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de elastómeros termoplásticos que contiene al menos un material termoplástico (A) y al menos un microgel (B) reticulado no mediante radiación de alta energía a base de homopolímeros o copolímeros estadísticos.

Microgel o fase de microgel (B)

- 10 El microgel (B) usado en la composición según la invención es un microgel reticulado a base de homopolímeros o copolímeros estadísticos. En caso de los microgeles usados según la invención se trata por consiguiente de homopolímeros reticulados o copolímeros estadísticos reticulados. Los términos homopolímeros y copolímeros estadísticos se conocen por el experto y por ejemplo se explican en Vollmert, Polymer Chemistry, Springer 1973.

El microgel (B) reticulado usado en la composición según la invención es un microgel reticulado no mediante radiación de alta energía. La radiación de alta energía quiere decir en este caso de manera conveniente radiación electromagnética de una longitud de onda inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ .

- 15 El uso de microgeles reticulados completamente de manera homogénea mediante radiación de alta energía es desventajoso porque no puede realizarse prácticamente a gran escala y plantea problemas de seguridad en el trabajo. Adicionalmente, en composiciones que se prepararon usando microgeles reticulados completamente de manera homogénea mediante radiación de alta energía se producen, con sollicitación repentina, efectos de discontinuidad entre la matriz y la fase dispersa, de manera que se ven afectadas las propiedades mecánicas, el comportamiento de hinchamiento y la corrosión interna por fisuras etc.

- 20 Las partículas primarias del microgel (B) contenidas en la composición según la invención presentan preferentemente una geometría casi esférica. Como partículas primarias se designan según la norma DIN 53206:1992-08 las partículas de microgel dispersas en la fase coherente, que pueden distinguirse como partes individuales mediante procedimientos físicos adecuados (microscopio electrónico) (véase por ejemplo Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998). Una geometría "casi esférica" significa que las partículas primarias dispersas de los microgeles forman esencialmente una superficie circular distinguible con un microscopio electrónico en la vista de una sección delgada (véase por ejemplo la figura 1). Debido a ello, las composiciones según la invención se diferencian esencialmente por las fases dispersas generadas mediante los procedimientos "in-situ", que generalmente son más grandes y presentan una forma irregular (véase por ejemplo la figura 3). Las partículas de microgel dispersas según la invención conservan su forma esférica esencialmente uniforme, que resulta del procedimiento de preparación separado de los microgeles, en la dispersión en el material termoplástico prácticamente sin modificación. Una diferenciación sencilla entre las composiciones según la invención, que contienen microgel, de TPE preparados de manera convencional es posible por medio de este criterio sin más. En los TPE preparados de manera convencional, la fase dispersa no presenta morfología uniforme, por lo que no pueden localizarse allí partículas primarias individualizadas.

- 35 En las composiciones según la invención pueden usarse por ejemplo todos los TPE conocidos, particularmente TPE-U o TPE-A como fase continua. Mediante la incorporación de los microgeles (B) en los TPE conocidos, particularmente TPE-U o TPE-A puede mejorarse de manera completamente sorprendente la resistencia a la deformación en caliente de los TPE, particularmente de los TPE-U o TPE-A. Particularmente se mejora también la transparencia de las composiciones según la invención que contienen microgel a base de TPE-U o TPE-A. Los TPE-U conocidos no son transparentes, mientras que las composiciones según la invención que contienen microgel a base de TPE-U son transparentes. Mediante la incorporación de los microgeles en TPE-A puede mejorarse mucho sorprendentemente por ejemplo además de sus propiedades ópticas, tales como la transparencia, su resistencia a aceites.

- 45 En las partículas primarias del microgel (B) contenidas en la composición según la invención, la desviación de los diámetros de una partícula primaria individual, definida como

$$[(d1 - d2) / d2] \times 100,$$

- 50 en la que d1 y d2 son dos diámetros discrecionales de una sección discrecional de la partícula primaria y es  $d1 > d2$ , asciende preferentemente a menos del 250 %, más preferentemente a menos del 200 %, aún más preferentemente a menos del 100 %, aún más preferentemente a menos del 50 %.

Preferentemente, al menos el 80 %, más preferentemente al menos el 90 %, aún más preferentemente al menos el 95 % de las partículas primarias del microgel presentan una desviación de los diámetros, definida como

$$[(d1 - d2) / d2] \times 100,$$

en la que  $d_1$  y  $d_2$  son dos diámetros discrecionales de una sección discrecional de la partícula primaria y es  $d_1 > d_2$ , inferior al 250 %, más preferentemente inferior al 200 %, aún más preferentemente inferior al 100 %, aún más preferentemente inferior al 50 %.

5 La desviación mencionada anteriormente de los diámetros de las partículas individuales se determina según el siguiente procedimiento. Inicialmente se produce, tal como se describe en los ejemplos, un registro TEM de un corte delgado de la composición según la invención. Entonces se produce un registro por microscopio electrónico de transmisión con un aumento de 10000 veces a 85000 veces. En una superficie de  $833,7 \times 828,8$  nm se determina manualmente en 10 partículas primarias de microgel el diámetro más grande y el más pequeño como  $d_1$  y  $d_2$ . Si la desviación definida anteriormente es al menos el 80 %, más preferentemente al menos el 90 %, aún más preferentemente al menos el 95 % de las partículas primarias de microgel medidas se encuentra respectivamente por debajo del 250 %, más preferentemente por debajo del 100 %, aún más preferentemente inferior al 80 %, aún más preferentemente por debajo del 50 %, entonces las partículas primarias de microgel presentan la característica definida anteriormente de la desviación.

15 Si en la composición se encuentra la concentración de los microgeles tan alta que se produce una fuerte superposición de las partículas primarias de microgel visibles, puede mejorarse la capacidad de evaluación mediante diluciones adecuadas previas de la muestra de medición.

20 En la composición según la invención, las partículas primarias del microgel (B) presentan preferentemente un diámetro de partícula promedio de 5 nm a 500 nm, más preferentemente de 20 nm a 400 nm, aún más preferentemente de 30 nm a 300 nm, aún más preferentemente de 40 nm a 100 nm (datos de diámetro según la norma DIN 53206).

Dado que no se modifica esencialmente la morfología de los microgeles en la incorporación en el material termoplástico (A), el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias dispersas corresponde esencialmente al diámetro de partícula promedio del microgel usado. Preferentemente, las partículas primarias del microgel (B) presentan un tamaño de partícula promedio inferior a 99 nm.

25 En la composición según la invención, los microgeles (B) usados presentan de manera conveniente proporciones insolubles (contenido de gel) en tolueno a 23 °C de al menos aproximadamente el 70 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 % en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente el 90 % en peso. La proporción insoluble en tolueno se determina a este respecto en tolueno a 23 °C. Según esto se hinchan 250 mg del microgel en 25 ml de tolueno durante 24 horas con agitación a 23 °C. Tras la centrifugación con 20.000 rpm se separa y se seca la proporción insoluble. El contenido de gel resulta del cociente del residuo secado entre el peso inicial y se indica en porcentaje en peso.

30 En la composición según la invención, los microgeles (B) usados presentan de manera conveniente en tolueno a 23 °C un índice de hinchamiento inferior a aproximadamente 80, más preferentemente inferior a 60, aún más preferentemente inferior a 40. Así, los índices de hinchamiento de los microgeles ( $Q_i$ ) pueden encontrarse de manera especialmente preferente entre 1 - 15 y 1 - 10. El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso del microgel que contiene disolvente, hinchado en tolueno a 23 °C durante 24 horas (tras centrifugación con 20.000 rpm) y el peso del microgel seco:

$$Q_i = \text{peso en húmedo del microgel} / \text{peso en seco del microgel}.$$

40 Para la determinación del índice de hinchamiento pueden hincharse 250 mg del microgel en 25 ml de tolueno durante 24 h con agitación. El gel se separa por centrifugación y se pesa y a continuación se seca a 70 °C hasta obtener el peso constante y se pesa otra vez.

En la composición según la invención, los microgeles (B) usados presentan de manera conveniente temperaturas de transición vítrea  $T_g$  de -100 °C a +50 °C, más preferentemente de -80 °C a +20 °C.

45 En la composición según la invención, los microgeles (B) usados presentan de manera conveniente una anchura de la transición vítrea superior a 5 °C, preferentemente superior a 10 °C, más preferentemente superior a 20 °C. Los microgeles que presentan una anchura de este tipo de la transición vítrea, por regla general no están reticulados completamente de manera homogénea (a diferencia de los microgeles reticulados por radiación completamente de manera homogénea). Esto conduce a que la modificación modular de la fase de matriz para dar la fase dispersa no es directa. Según esto no se producen, con solificación repentina, efectos de discontinuidad entre la matriz y la fase dispersa, de manera que se ven influidas ventajosamente las propiedades mecánicas, el comportamiento de hinchamiento y la corrosión interna por fisuras etc.

50 La determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de la anchura de la transición vítrea ( $\Delta T_g$ ) de los microgeles se realiza por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Para la determinación de  $T_g$  y  $\Delta T_g$  se realizan dos ciclos de enfriamiento/calentamiento. Se determinan  $T_g$  y  $\Delta T_g$  en el segundo ciclo de calentamiento. Para las determinaciones se usan 10-12 mg del microgel seleccionado en un recipiente de muestra de DSC (sartén de aluminio convencional) de Perkin-Elmer. El primer ciclo de DSC se realiza, enfriándose la muestra inicialmente con nitrógeno líquido hasta -100 °C y entonces calentándose con una velocidad de 20 K/min. hasta +150 °C. El

segundo ciclo de DSC se inicia mediante enfriamiento inmediato de la muestra, en cuanto se alcanza una temperatura de muestra de +150 °C. El enfriamiento se realiza con una velocidad de aproximadamente 320 K/min. En el segundo ciclo de calentamiento se calienta la muestra como en el primer ciclo otra vez hasta +150 °C. La velocidad de calentamiento en el segundo ciclo es de nuevo 20 K/min. Se determinan Tg y ΔTg gráficamente en la curva de DSC del segundo proceso de calentamiento. Para este fin se trazan tres rectas en la curva de DSC. La 1ª recta se traza en la parte de la curva de la curva de DSC por debajo de Tg, la 2ª recta en la rama de la curva que discurre por Tg con punto de inflexión y la 3ª recta en la rama de la curva de la curva de DSC por encima de Tg. De esta manera se obtienen tres rectas con dos puntos de intersección. Los dos puntos de intersección están caracterizados respectivamente por una temperatura característica. La temperatura de transición vítrea Tg se obtiene como valor promedio de estas dos temperaturas y la anchura de la transición vítrea ΔTg se obtiene a partir de la diferencia de las dos temperaturas.

Los microgeles (B) contenidos en la composición según la invención, reticulados no mediante radiación de alta energía a base de homopolímeros o copolímeros estadísticos pueden prepararse de manera en sí conocida (véanse por ejemplo los documentos EP-A-405 216, EP-A-854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 19942 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 y DE 100 61 174.5). En las (solicitudes de) patentes EP-A 405 216, DE-A 4220563 así como en el documento GB-PS 1078400 se reivindica el uso de microgeles de CR, BR y NBR en mezclas con cauchos que contiene dobles enlaces. En el documento DE 197 01 489.5 se describe el uso de microgeles modificados posteriormente en mezclas con cauchos que contienen dobles enlaces tales como NR, SBR y BR. Por microgeles se entienden según la invención de manera conveniente partículas de caucho que se obtienen particularmente mediante reticulación de los siguiente cauchos:

BR: polibutadieno,  
 ABR: copolímeros de butadieno/éster alquílico (C1-4) del ácido acrílico,  
 IR: poliisopreno,  
 SBR: copolímeros estadísticos de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60, preferentemente el 5-50 por ciento en peso,  
 X-SBR: copolímeros carboxilados de estireno-butadieno  
 FKM: fluorocaucho,  
 ACM: caucho de acrilato,  
 NBR: copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5-60, preferentemente el 10-50 por ciento en peso,  
 X-NBR: cauchos de nitrilo carboxilados  
 CR: policloropreno  
 IIR: copolímeros de isobutileno/isopreno con contenidos de isopreno del 0,5-10 por ciento en peso,  
 BIIR: copolímeros bromados de isobutileno/isopreno con contenidos de bromo del 0,1-10 por ciento en peso,  
 CIIR: copolímeros clorados de isobutileno/isopreno con contenidos de bromo del 0,1-10 por ciento en peso,  
 HNBR: cauchos de nitrilo parcial y completamente hidrogenados  
 EPDM: copolímeros de etileno-propileno-dieno,  
 EAM: copolímeros de etileno/acrilato,  
 EVM: copolímeros de etileno/acetato de vinilo  
 CO y ECO: cauchos de epíclorhidrina,  
 Q: cauchos de silicona,  
 AU: polímeros de poliéster-uretano,  
 EU: polímeros de poliéter-uretano,  
 ENR: caucho natural epoxidado o mezclas de los mismos.

La preparación de los productos de partida de microgel no reticulados se realiza de manera conveniente mediante los siguientes procedimientos:

1. polimerización en emulsión
2. además pueden usarse estructuras reticulares que se producen de manera natural tales como por ejemplo látex de caucho natural.

En la composición de elastómeros termoplásticos según la invención, los microgeles (B) usados son preferentemente aquéllos que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión y reticulación.

En la preparación de los microgeles usados según la invención mediante polimerización en emulsión se usan por ejemplo los siguientes monómeros que pueden polimerizarse por radicales: butadieno, estireno, acrilonitrilo, isopreno, ésteres del ácido acrílico y metacrílico, tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno así como ácidos carboxílicos que contienen dobles enlaces tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico etc., compuestos de hidroxilo que contienen dobles enlaces tales como por ejemplo metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxibutilo,

(met)acrilatos aminofuncionales, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-urea y N-alil-tiourea, ésteres secundarios del ácido amino-(met)-acrílico tales como metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo y 2-terc-butilaminoetilmetacrilamida etc. La reticulación del gel de caucho puede conseguirse directamente durante la polimerización en emulsión, como mediante copolimerización con compuestos multifuncionales de acción reticulante o mediante reticulación posterior tal como se describe posteriormente. Se prefiere la reticulación directa durante la polimerización en emulsión. Los comonómeros multifuncionales preferidos son compuestos con al menos dos, preferentemente de 2 a 4 dobles enlaces C=C que pueden copolimerizarse, tales como diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluidenbis(maleimida) y/o trimelitato de trialilo. Además se tienen en consideración los acrilatos y metacrilatos de alcoholes C2 a C10 polihidroxilados, preferentemente de 2 a 4-hidroxilados, tales como etilenglicol, propanodiol-1,2, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, preferentemente de 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol con poliésteres insaturados de dioles y polioles alifáticos así como ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico.

La reticulación para obtener microgeles de caucho durante la polimerización en emulsión puede realizarse también mediante continuación de la polimerización hasta obtener altas conversiones o en el procedimiento de alimentación de monómeros mediante polimerización con altas conversiones internas. Otra posibilidad consiste también en la realización de la polimerización en emulsión en ausencia de agentes reguladores.

Para la reticulación de los productos de partida de microgel no reticulados o de los débilmente reticulados a continuación de la polimerización en emulsión se usan en el mejor de los casos las estructuras reticulares que se obtienen en la polimerización en emulsión. De esta manera también pueden usarse estructuras reticulares de caucho natural.

Productos químicos de acción reticulante adecuados son por ejemplo peróxidos orgánicos, tales como peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, bis-(t-butil-peroxi-isopropil)benceno, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, 3,2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoilo), perbenzoato de t-butilo así como compuestos azoicos orgánicos, tales como azo-bis-isobutironitrilo y azo-bis-ciclohexanonitrilo así como compuestos de di- y polimercapto, tales como dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina y cauchos de polisulfuro mercapto-terminales tales como productos de reacción mercapto-terminales de bis-cloroetilformal con polisulfuro de sodio.

La temperatura óptima para la realización de la reticulación posterior depende naturalmente de la reactividad del reticulador y puede realizarse a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 180 °C eventualmente con presión elevada (véase para ello Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, volumen 14/2, página 848). Los agentes de reticulación especialmente preferidos son peróxidos.

La reticulación de cauchos que contienen dobles enlaces C=C para obtener microgeles puede realizarse también en dispersión o emulsión con hidrogenación simultánea, parcial, eventualmente completa, del doble enlace C=C mediante hidracina tal como se describe en el documento US 5.302.696 o US 5.442.009 o eventualmente otros agentes de hidrogenación, por ejemplo complejos de hidruros organometálicos.

Antes, durante o tras la reticulación posterior puede realizarse eventualmente un aumento de partículas mediante aglomeración.

En el procedimiento de preparación usado según la invención se obtienen microgeles reticulados no siempre completamente de manera homogénea, que pueden presentar las ventajas descritas anteriormente.

Como microgeles para la preparación de la composición según la invención pueden usarse tanto microgeles no modificados que no presentan esencialmente grupos reactivos particularmente en la superficie como microgeles modificados con grupos funcionales, particularmente modificados en la superficie. Éstos últimos pueden prepararse mediante reacción química de los microgeles ya reticulados con productos químicos reactivos frente a dobles enlaces C=C. Estos productos químicos reactivos son particularmente aquellos compuestos con cuya ayuda pueden unirse químicamente a los microgeles grupos polares tales como por ejemplo grupos aldehído, hidroxilo, carboxilo, nitrilo etc. así como grupos que contienen azufre, tales como por ejemplo grupos mercapto, ditiocarbamato, polisulfuro, xantogenato, tiobenzotiazol y/o ácido ditiófósforo y/o grupos ácido dicarboxílicos insaturados. Esto se aplica también a N,N'-m-fenilendiamina. El objetivo de la modificación de microgeles es la mejora de la compatibilidad de los microgeles con la matriz, para conseguir una buena compatibilidad en la preparación así como un buen acoplamiento.

Procedimientos especialmente preferentes de la modificación son el injerto de los microgeles con monómeros funcionales así como la reacción con agentes de bajo peso molecular.

Para el injerto de los microgeles con monómeros funcionales se parte de manera conveniente de la dispersión de microgel acuosa que se hace reaccionar con monómeros polares tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, (met)-acrilato de hidroxietilo, (met)-acrilato de hidroxipropilo, (met)-acrilato de hidroxibutilo, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-urea y N-alil-tiourea así como ésteres secundarios de ácido amino-(met)-acrílico tales como metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo y 2-terc-butilaminoetilmetacrilamida en

- 5 las condiciones de una polimerización en emulsión por radicales. De esta manera se obtienen microgeles con una morfología de núcleo/envuelta, en la que la envuelta debe presentar una alta compatibilidad con la matriz. Es deseable que el monómero usado en la etapa de modificación se injerte de la manera más cuantitativa posible en el microgel no modificado. De manera conveniente se dosifican los monómeros funcionales antes de la reticulación completa de los microgeles.
- 10 Para una modificación de superficie de los microgeles con agentes de bajo peso molecular se tienen en cuenta particularmente los siguientes reactivos: azufre elemental, sulfuro de hidrógeno y/o alquilpolimercaptanos, tales como 1,2-dimercaptoetano o 1,6-dimercaptohexano, además ditiocarbamato de dialquilo y dialquilarilo, tales como las sales alcalinas de ditiocarbamato de dimetilo y/o ditiocarbamato de dibencilo, además xantogenatos de alquilo y arilo, tales como etilxantogenato de potasio y isopropilxantogenato de sodio así como la reacción con las sales alcalinas o alcalinotérreas del ácido dibutilditiotiofosfórico y ácido dioctilditiotiofosfórico así como ácido dodecilditiotiofosfórico. Las reacciones mencionadas pueden realizarse ventajosamente también en presencia de azufre, incorporándose conjuntamente el azufre con la formación de enlaces de polisulfuros. Para la adición de este compuesto pueden añadirse iniciadores de radicales tales como peróxidos orgánicos e inorgánicos y/o iniciadores azoicos.
- 15 También se tiene en cuenta una modificación de microgeles que contienen dobles enlaces, tal como por ejemplo mediante ozonólisis así como mediante halogenación con cloro, bromo y yodo. También se entiende como modificación química de microgeles otra reacción de microgeles modificados tal como por ejemplo la preparación de microgeles modificados con grupos hidroxilo a partir de microgeles epoxidados.
- 20 En una forma de realización preferente, los microgeles están modificados mediante grupos hidroxilo particularmente también en la superficie de los mismos. El contenido de grupos hidroxilo de los microgeles se determina mediante reacción con anhídrido acético y titulación del ácido acético que se libera con esto con KOH según la norma DIN 53240 como índice de hidroxilo con la dimensión mg de KOH/g de polímero. El índice de hidroxilo de los microgeles se encuentra preferentemente entre 0,1-100, aún más preferentemente entre 0,5-50 mg de KOH/g de polímero.
- 25 La cantidad del agente de modificación usado se ajusta a su actividad y a los requerimientos provistos en el caso particular y se encuentra en el intervalo del 0,05 al 30 por ciento en peso, con respecto a la cantidad total de microgel de caucho usado, prefiriéndose especialmente el 0,5-10 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de gel de caucho.
- 30 Las reacciones de modificación pueden realizarse a temperaturas de 0-180 °C, preferentemente de 20-95 °C, eventualmente, con presión de 100-3000 kPa. Las modificaciones pueden realizarse en microgeles de caucho en sustancia o en forma de su dispersión, pudiéndose usar en el último caso disolventes orgánicos inertes o también agua como medio de reacción. De manera especialmente preferente se realiza la modificación en dispersión acuosa del caucho reticulado.
- 35 El uso de microgeles no modificados se prefiere particularmente en materiales termoplásticos (A) no polares, tales como por ejemplo en polipropileno, polietileno y copolímeros de bloque a base de estireno, butadieno e isopreno (SBR, SIR) así como copolímeros de bloque de isopreno-estireno hidrogenados (SEBS), y TPE-O y TPE-V habituales, etc.
- El uso de microgeles modificados se prefiere particularmente en materiales termoplásticos (A) polares, tales como PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, PTFE, PVDF, etc.
- 40 El diámetro promedio de los microgeles preparados puede ajustarse con alta precisión por ejemplo en 0,1 micrómetros (100 nm)  $\pm$  0,01 micrómetros (10 nm), de modo que se consigue por ejemplo una distribución de tamaño de partícula en la que al menos el 75 % de todas las partículas de microgel entre 0,095 micrómetros y 0,105 micrómetros son grandes. Otros diámetros promedio de los microgeles particularmente en el intervalo entre 5 nm a 500 nm pueden prepararse y usarse con igual precisión (al menos el 75 % en peso de todas las partículas se encuentran en el máximo de la curva de distribución de tamaño de grano integrada (determinada mediante dispersión de luz) en un intervalo de  $\pm$  10 % por encima y por debajo del máximo). Debido a ello puede ajustarse la morfología de los microgeles dispersos en la composición según la invención prácticamente "de manera exacta" y con ello pueden ajustarse las propiedades de la composición según la invención así como de los plásticos preparados por ejemplo a partir de la misma. La preparación de microgeles finamente divididos especialmente se realiza mediante polimerización en emulsión mediante control de los parámetros de reacción de manera en sí conocida (véase por ejemplo H.G. Elias, Makromoleküle, volumen 2, Technologie, 5ª edición, 1992, página 99 y siguientes).
- 45 El ajuste de la morfología de la fase dispersa de los TPE preparados según el estado de la técnica mediante "procesamiento de reactivos *in-situ*" o vulcanización dinámica no es posible con esta precisión.
- 50 El procesamiento de los microgeles así preparados puede realizarse por ejemplo mediante evaporación, coagulación, mediante coagulación conjunta con otro polímero de látex, mediante coagulación por congelación (véase el documento US-PS 2187146) o mediante secado por atomización. En el procesamiento mediante secado por atomización pueden añadirse también coadyuvantes de flujo habituales en el comercio tales como por ejemplo
- 55

CaCO<sub>3</sub> o ácido silícico.

Materiales termoplásticos (A)

5 En la composición según la invención, los materiales termoplásticos (A) usados presentan preferentemente una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 50 °C, más preferentemente de al menos 80 °C, aún más preferentemente de al menos 100 °C.

La temperatura de reblandecimiento Vicat se determina según la norma DIN EN ISO 306 : 1996.

En la composición según la invención se selecciona el material termoplástico (A) convenientemente de polímeros termoplásticos (A1) y elastómeros termoplásticos (A2).

10 Si se usan polímeros termoplásticos (A1) como material de partida de la composición según la invención, entonces se forman las composiciones de elastómeros termoplásticos mediante la incorporación de los microgeles usados según la invención.

15 Si por el contrario se usan elastómeros termoplásticos (A2) como material de partida de la composición según la invención, entonces se conservan las propiedades elastoméricas termoplásticas, y las propiedades de los elastómeros termoplásticos (A2) pueden modificarse de manera dirigida, tal como se muestra a continuación, mediante la adición de los microgeles (B) de composición adecuada y de morfología adecuada.

Así, mediante la incorporación de los microgeles (B), pueden mejorarse las propiedades de los TPE conocidos, tales como TPE-U y TPE-A, tales como particularmente la resistencia a la deformación en caliente y la transparencia de los TPE-U o la resistencia a aceites de los TPE-A.

20 En la composición según la invención, la diferencia de la temperatura de transición vítrea entre el material termoplástico (A) y el microgel (B) asciende de manera conveniente a entre 0 °C y 250 °C.

En la composición según la invención, la proporción en peso de material termoplástico (A)/ microgel (B) asciende de manera conveniente a de 1 : 99 a 99 : 1, preferentemente de 10 : 90 a 90 : 10, de manera especialmente preferente de 20 : 80 a 80 : 20.

25 Si se usan polímeros termoplásticos (A1) como materiales termoplásticos (A), la proporción en peso (A1)/(B) asciende preferentemente a de 95 : 5 a 30 : 70.

Si se usan elastómeros termoplásticos (A2) como materiales termoplásticos (A), la proporción en peso (A2)/(B) asciende preferentemente a de 98 : 2 a 20 : 80, más preferentemente de 95 : 5 a 20 : 80.

30 La invención incluye también el uso de la composición de elastómeros termoplásticos según la invención como la denominada mezcla básica (concentrado) para la incorporación en materiales termoplásticos. Tales mezclas básicas presentan naturalmente altas concentraciones de microgel, tales como por ejemplo superiores al 30 % en peso.

Polímeros termoplásticos (A1)

35 Los polímeros termoplásticos (A1) que pueden usarse en la composición de elastómeros termoplásticos según la invención incluyen por ejemplo termoplásticos convencionales, los denominados termoplásticos tecnológicos y los denominados termoplásticos de alto rendimiento (véase H.G. Elias Makromoleküle volumen 2, 5ª edición, Hüthig & Wepf Verlag , 1992, página 443 y siguientes).

40 Los polímeros termoplásticos (A1) que pueden usarse en la composición según la invención incluyen por ejemplo materiales termoplásticos no polares, tales como por ejemplo en polipropileno, polietileno, tal como HDPE, LDPE, LLDPE, poliestireno etc. y materiales termoplásticos polares, tales como PU, PC, EVM, PVA, PVAC, polivinilbutiral, PET, PBT, POM, PMMA, PVC, ABS, AES, SAN, PTFE, CTFE, PVF, PVDF, poliimididas, PA, tal como particularmente PA-6, más preferentemente PA-4, PA-66 , PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612 y PA-MXD6.

Elastómeros termoplásticos (A2)

45 Los elastómeros termoplásticos (A2) que pueden usarse en la composición de elastómeros termoplásticos que contiene microgeles según la invención incluyen por ejemplo los elastómeros termoplásticos mencionados ya anteriormente, conocidos por el estado de la técnica, tales como los copolímeros de bloque, como copolímeros de bloque de estireno (TPE-S: SBS, SIS, así como copolímeros de bloque de isopreno-estireno hidrogenados (SEBS), poliamidas termoplásticas (TPE-A), copoliésteres termoplásticos (TPE-E), poliuretanos termoplásticos (TPE-U), las combinaciones mencionadas de termoplásticos y elastómeros, tales como poliolefinas termoplásticas (TPE-O) y vulcanizados termoplásticos (TPE-V), combinaciones de NR/PP (caucho natural termoplástico), combinaciones de NBR/PP, combinaciones de IIR (XIIR)/PP, combinaciones de EVA/PVDC, combinaciones de NBR/PVC, etc.  
50 Adicionalmente puede remitirse a la descripción de los TPE mencionados anteriormente por el estado de la técnica.

Ciertos ejemplos de polímeros de bloque que pueden usarse preferentemente según la invención como elastómeros termoplásticos (A2) incluyen los siguientes:

Copolímeros de bloque de estireno (TPE-S)

5 La estructura de tres bloques de dos bloques de extremo de poliestireno termoplástico y un bloque central elastomérico caracteriza a este grupo. Los segmentos duros de poliestireno forman dominios, es decir pequeños elementos volumétricos con característica de sustancia uniforme, que actúan técnicamente como sitios de reticulación espaciales, físicos para los segmentos blandos flexibles. Según el tipo de bloque central se distinguen los siguientes copolímeros de bloque de estireno: tipos butadieno (SBS), isopreno (SIS) y etileno/butileno (SEBS).  
10 Mediante la unión a través de centros multifuncionales pueden prepararse tipos de copolímeros de bloque reticulados.

Copolímeros de bloque de poliéter-poliamida (TPE-A)

15 Los copolímeros de bloque a base de (éster de)poliéter-poliamida se producen mediante inserción de grupos (éster de)poliéter flexibles en cadenas de moléculas de poliamida. Los bloques de (éster de)poliéter forman los segmentos blandos y elásticos, mientras que los bloques de poliamida duros asumen la función de la fase dura termoplástica. Los segmentos duros obtienen su alta resistencia mediante una alta densidad de grupos aromáticos y/o grupos amida que son responsables mediante la formación de puentes de hidrógeno de la reticulación física de las dos fases.

Copoliésteres, ésteres de poliéter termoplásticos (TPE-E)

20 Los copolíesteres termoplásticos están estructurados de manera alterna por segmentos duros de poliéster y componentes blandos de poliéter. Los bloques de poliéster formados por dioles (por ejemplo butanodiol-1,4) y ácidos dicarboxílicos (por ejemplo ácido tereftálico), se esterifican en una reacción de condensación con poliéteres de cadena larga que tienen grupos terminales hidroxilo. Según en cada caso la longitud de los segmentos duros y blandos pueden ajustarse zonas de dureza muy distintas.

Poliuretanos termoplásticos (TPE-U)

25 Los copolímeros de bloque de poliuretano se sintetizan mediante poliadición de dioles y diisocianatos. Los segmentos blandos que se producen por la reacción entre diisocianato y un poliol actúan con sollicitación mecánica como componentes elásticos. Los segmentos duros que sirven como sitios de reticulación (grupos uretano) se obtienen mediante reacción del diisocianato con un diol de bajo peso molecular para obtener el alargamiento de la cadena. Como con los tipos TPE-S, los segmentos duros finamente distribuidos forman dominios que producen una  
30 casi-reticulación a través de puentes de hidrógeno o generalmente a través de estados de ordenamiento, relacionándose respectivamente dos o más dominios uno con respecto a otro. Según esto puede producirse una cristalización de los segmentos duros. Según en cada caso el diol usado como monómero de partida se distingue entre tipos de poliéster, poliéter y poliéster/poliéter combinados químicamente.

35 En cuanto al segundo subgrupo de TPE termoplástico (A2), las aleaciones elastoméricas puede remitirse a las realizaciones que se hicieron anteriormente en relación con el estado de la técnica. Las aleaciones elastoméricas que pueden usarse según la invención incluyen por ejemplo las siguientes:

Combinaciones de EPDM/PP

40 Para la fase de caucho se usan por regla general terpolímeros de EPDM, como poliolefina se usa en la mayoría de los casos polipropileno. La fase blanda puede encontrarse tanto no reticulada (TPE-O) como reticulada (TPE-V). En la proporción de PP predominante, el termoplástico representa la fase continua. Con contenido en elastómeros muy alto puede invertirse también la estructura, de modo resultan combinaciones de EPDM reforzadas con PP. Por tanto, esta clase de aleaciones elastoméricas cubre una zona de dureza grande. Todos los representantes se caracterizan por alta estabilidad frente a radiación UV y ozono así como frente a muchos medios orgánicos e inorgánicos. Por el contrario la resistencia frente a disolventes alifáticos y aromáticos es de mala a moderada.

45 Combinaciones de NR/PP (caucho natural termoplástico)

50 De manera similar a EPDM puede prepararse una mezcla también de NR con PP y también con mezclas de PP/PE para dar un caucho natural que puede tratarse termoplásticamente (TPNR). La reticulación dinámica de NR se realiza por regla general en presencia de peróxidos por encima de 170 °C. En comparación con vulcanizados de NR convencionales, las combinaciones de TPNR presentan una estabilidad frente a las condiciones meteorológicas y al ozono claramente superior.

Combinaciones de NBR/PP

En estas combinaciones poliméricas, el caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) previamente reticulado o parcialmente reticulado está disperso como fase elastomérica en la fase dura de PP. Los rasgos característicos de estas combinaciones son altas estabilidades frente a combustibles, aceites, ácidos y álcalis así como frente al ozono

e influencias de las condiciones meteorológicas.

Combinaciones de IIR (XIIR)/PP

5 Los cauchos de butilo o halobutilo representan en esta clase los componentes de fase elastoméricos. A base de un caucho de dieno con carácter no polar (comparable con NR/IR) se aprovechan en este caso las propiedades de permeación excelentes del caucho de butilo con respecto a muchos gases para determinar el perfil de propiedades de las combinaciones de TPE que pueden obtenerse en la mezcla con PP.

Combinaciones de EVA/PVDC

10 Éstas se basan en una mezcla de caucho de etileno-acetato de vinilo (EVA) y poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) como fase termoplástica. El cuadro de propiedades en el intervalo de dureza promedio de 60 ShA a 80 ShA está marcado por una buena resistencia a aceites y una excelente estabilidad frente a condiciones meteorológicas.

Combinaciones de NBR/PVC

15 Éstas, principalmente mezclas poliméricas preparadas para la mejora de las propiedades de PVC blando, representan mezclas de caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y poli(cloruro de vinilo) (PVC). Particularmente con exigencias de mejor resistencia a aceites o a grasas ya no pueden usarse las calidades de PVC blando dotado de altas proporciones de plastificantes (extracción de plastificantes). NBR actúa en estas combinaciones de NBR/PVC como plastificante polimérico, no extraíble y puede mezclarse con PVC en casi cualquier proporción.

Los elastómeros termoplásticos (A2) especialmente preferentes incluyen: TPE-U, TPE-A y TPE-V.

Las composiciones de elastómeros termoplásticos según la invención contienen TPE-U, TPE-A, PA o PP como material termoplástico (A) y microgeles de NBR o SBR reticulados que pueden estar modificados con OH.

20 Se prefieren especialmente las siguientes combinaciones de los componentes (A) y (B):

Material termoplástico (A)	Microgel (B) a base de
TPE-U	SBR (modificado con OH) reticulado de manera peroxídica
PP	SBR (modificado con OH) reticulado con EGDMA
PP	SBR (no modificado) reticulado con DVB
TPE-A	SBR (modificado con OH) reticulado con EGDMA
PP	NBR reticulado de manera peroxídica
PA	NBR reticulado de manera peroxídica

Las composiciones según la invención se comportan como elastómeros termoplásticos, es decir combinan las ventajas de la procesabilidad termoplástica con las propiedades de los elastómeros tal como se describe en la introducción en relación con los TPE del estado de la técnica.

25 Las composiciones según la invención pueden contener adicionalmente al menos un aditivo de plástico habitual, tal como cargas inorgánicas y/u orgánicas, plastificantes, pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, agentes ignífugos, agentes contra parásitos, tales como por ejemplo termitas, agentes contra martas, etc. y otros aditivos de plástico habituales. Éstos pueden estar contenidos en las composiciones según la invención en una cantidad de hasta aproximadamente el 40 % en peso, preferentemente de hasta aproximadamente el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición.

30 Las composiciones según la invención pueden obtenerse mediante mezclado al menos del material termoplástico (A), seleccionado de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 y elastómeros termoplásticos en forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) y del microgel (B) reticulado no mediante radiación de alta energía a base de partículas de caucho, seleccionado de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo (NBR) con contenidos de acrilonitrilo del 5-60 por ciento en peso, cauchos de nitrilo carboxilados (X-NBR) y cauchos de nitrilo parcial o completamente hidrogenados (HNBR), en las que los microgeles presentan una forma esférica esencialmente uniforme, y la proporción en peso de material termoplástico (A) / microgel (B) asciende a de 1 : 99 a 99 : 1.

40 La presente invención se refiere además al uso de microgeles reticulados (B), que están reticulados no mediante la aplicación de radiación de alta energía, en materiales termoplásticos (A). En cuanto a las variantes preferentes de los componentes (A) y (B) puede remitirse a este respecto a las explicaciones anteriores.

Además, la presente invención se refiere también al uso de las composiciones de elastómeros termoplásticos según la invención como mezcla básica para la incorporación en materiales termoplásticos o para la preparación de

artículos moldeados que pueden tratarse termoplásticamente.

Preparación de las composiciones según la invención

5 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de las composiciones según la invención mediante mezclado al menos de un material termoplástico (A) y al menos de un microgel (B). La preparación de las composiciones según la invención se realiza generalmente de modo que el microgel (B) se prepara por separado antes del mezclado con el material termoplástico (A).

10 Las composiciones según la invención que contienen microgel (B) (eventualmente) modificado y el material termoplástico (A) pueden prepararse de distintos modos: por un lado es posible lógicamente mezclar los componentes individuales. Las unidades adecuadas para ello son por ejemplo cilindros de laminación, molinos de múltiples cilindros, agitadores de disco, mezcladoras internas o también prensas extrusoras mezcladoras.

15 Como unidad de mezclado son adecuados además las unidades de mezclado conocidas por la tecnología de plásticos y cauchos (Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 24<sup>a</sup> edición, página 61 y página 148 y siguientes; norma DIN 24450; Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten, VDI-Kunststofftechnik, página 241 y siguientes), tales como por ejemplo co-amasadora, prensa extrusora de un solo husillo (con elementos de mezclado especiales), prensa extrusora de doble husillo, prensa extrusora tipo cascada, prensa extrusora con respiradero, prensa extrusora de múltiples husillos, prensa extrusora de púas, amasadora de tornillo sin fin y prensa extrusora de laminador planetario, así como reactor de múltiples árboles. Preferentemente se usan prensas extrusoras de doble husillo que giran en el mismo sentido con respiradero (prensas extrusoras de laminador planetario con respiradero).

20 El otro mezclado de las composiciones según la invención de microgel (B) (eventualmente) modificado y los materiales termoplásticos (A) con cargas adicionales así como eventualmente coadyuvantes habituales, tal como se mencionaron anteriormente, puede realizarse en unidades de mezclado habituales, tales como cilindros de laminación, mezcladoras internas, molinos de múltiples cilindros, agitadores de disco o también prensas extrusoras mezcladoras. Las temperaturas de mezclado preferentes se encuentran a de temperatura ambiente (23 °C) a 280 °C, preferentemente a de aproximadamente 60 °C a 200 °C.

25 La invención se refiere además al uso de las composiciones según la invención para la preparación de artículos moldeados que pueden tratarse termoplásticamente así como a los artículos moldeados que pueden obtenerse a partir de las composiciones según la invención. Ciertos ejemplos de artículos moldeados de este tipo incluyen: conexiones de enchufe, elementos amortiguadores, particularmente elementos amortiguadores de vibraciones y choques, elementos amortiguadores acústicos, perfiles, láminas, particularmente láminas amortiguadoras, esteras, revestimiento, particularmente plantillas de zapatos, zapatos, particularmente botas de esquí, suelas, componentes electrónicos, carcasas para componentes electrónicos, herramientas, cuerpos moldeados decorativos, materiales compuestos, piezas moldeadas para automóviles etc.

35 Los artículos moldeados según la invención pueden prepararse a partir de las composiciones según la invención mediante procedimientos de tratamiento habituales para elastómeros termoplásticos, tales como mediante extrusión en masa fundida, calandrado, IM, CM y RIM.

La presente invención se explica además mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo la invención no está limitada al contenido de revelación de los ejemplos.

**Ejemplos:**

1. Preparación de microgeles (B)

40 **Ejemplo de preparación 1 :**

(Microgel a base de NBR de reticulación peroxídica (OBR 1102 C))

45 La preparación del microgel de NBR OBR 1102 C se realiza tal como se describe en el documento DE 19701487. Se parte de un látex de NBR. El látex de NBR presenta las siguientes características: contenido de acrilonitrilo incorporado: un 43 % en peso, concentración de sólidos: un 16 % en peso, valor de pH: 10,8, diámetro de las partículas de látex (dz): 140 nm, densidad de partículas: 0,9984 g/cm<sup>3</sup>, el contenido en gel del látex asciende al 2,6 % en peso, el índice de hinchamiento de la proporción de gel en tolueno asciende a 18,5 y la temperatura de transición vítrea (Tg) asciende a -15 °C.

Para la preparación de OBR 1102 C se usan 7 phr de peróxido de dicumilo (DCP).

Los datos característicos del microgel obtenido están resumidos en la tabla 1.

50 **Ejemplo de preparación 2:**

(Microgel a base de SBR de reticulación peroxídica (OBR 1046 C))

La preparación del microgel se realizó mediante reticulación de un látex de SBR con el 40 % en peso de estireno incorporado (Krylene 1721 de Bayer France) en forma de látex con 1,5 phr de peróxido de dicumilo (DCP) e injerto posterior con 5 phr de metacrilato de hidroxietilo (HEMA).

5 La reticulación de Krylene 1721 con peróxido de dicumilo se realizó tal como se describe en los ejemplos 1) - 4) del documento US 6127488, usándose para la reticulación 1,5 phr de peróxido de dicumilo. El látex subyacente Krylene 1721 presenta las siguientes características:

10 concentración de sólidos: un 21 % en peso; valor de pH: 10,4; diámetro de las partículas de látex:  $d_{10} = 40$  nm;  $d_z = 53$  nm;  $d_{80} = 62$  nm;  $O_{spez.} = 121$ ;  
densidad de partículas: 0,9673 g/cm<sup>3</sup>, el contenido en gel del microgel asciende al 3,8 % en peso, el índice de hinchamiento de la proporción de gel asciende a: 25,8 y la temperatura de transición vítrea (Tg) asciende a -31,5 °C.

Tras la reacción con 1,5 phr de peróxido de dicumilo, el producto presenta los siguientes datos característicos:

15 concentración de sólidos: un 21 % en peso; valor de pH: 10,2; diámetro de las partículas de látex:  $d_{10} = 37$  nm;  $d_{50} = 53$  nm;  $d_{80} = 62$  nm; densidad de partículas: 0,9958 g/cm<sup>3</sup>, el contenido en gel del microgel asciende al 90,5 % en peso; el índice de hinchamiento de la proporción de gel asciende a: 5,8 y la temperatura de transición vítrea (Tg) asciende a -6,5 °C.

La modificación con hidroxilo del látex de SBR reticulado con 1,5 phr se realiza mediante injerto con 5 phr de metacrilato de hidroxietilo. La reacción con HEMA, la estabilización y el procesamiento del látex modificado con hidroxilo se realizaron tal como se describe en el documento US 6399706, ejemplo 2.

20 Los datos característicos del microgel de SBR modificado con hidroxilo están resumidos en la tabla 1.

Antes del uso del microgel en TPU se seca en un armario de secado a vacío de la empresa Haraeus Instruments, tipo Vacutherm VT 6130, a 10 kPa hasta obtener un peso constante.

### Ejemplo de preparación 3:

(Microgel a base de SBR de polimerización directa; reticulación con DVB (OBR1126E))

25 La preparación de este microgel se realizó mediante copolimerización del 23 % de estireno, el 76 % de butadieno y el 1 % de divinilbenceno en emulsión.

### Ejemplo de preparación 4

Microgel a base de BR modificado con hidroxilo, preparado mediante polimerización en emulsión directa usando el comonomero reticulante dimetacrilato de etilenglicol (OBR 1118).

30 Se disuelven 325 g de la sal de Na de un ácido alquilsulfónico de cadena larga (330 g de Mersolat K30/95 de Bayer AG) y 235 g de la sal de Na del ácido naftalensulfónico con puente de metileno (Baykanol PQ de Bayer AG) en 18,71 kg de agua y se disponen en un autoclave de 40 l. El autoclave se evacúa 3 veces y se carga con nitrógeno. Después se añaden 9,200 kg de butadieno, 550 g de dimetacrilato de etilenglicol (al 90 %), 312 g de metacrilato de hidroxietilo (96 %) y 0,75 g monometiléter de hidroquinona. La mezcla de reacción se calienta con agitación hasta 30  
35 °C. A continuación se dosifica una solución acuosa compuesta por 170 g de agua, 1,69 g de ácido etilendiamintetraacético (Merck-Schuchardt), 1,35 g de sulfato de hierro (II)\*7H<sub>2</sub>O, 3,47 g de Rongalit C (Merck-Schuchardt) así como 5,24 g de fosfato de sodio\*12H<sub>2</sub>O. La reacción se inicia mediante adición de una solución acuosa de 2,8 g de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox NT 50 de Akzo-Degussa) y 10,53 g de Mersolat K 30/95, disueltos en 250 g de agua. Tras un tiempo de reacción de 5 horas se activa posteriormente con una solución  
40 acuosa compuesta por 250 g de agua, en la que están disueltos 10,53 g de Mersolat K30/95 y 2,8 g de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox NT 50). Con la obtención de una conversión por polimerización del 95-99 % se detiene la polimerización mediante adición de una solución acuosa de 25,53 g de dietilhidroxilamina disueltos en 500 g de agua. Después se separan del látex los monómeros que no han reaccionado mediante reextracción con vapor de agua. El látex se filtra y tal como en el ejemplo 2 del documento US 6399706 se mezcla con estabilizador,  
45 se coagula y se seca.

Los datos característicos del gel de SB están resumidos en la tabla 1.

### Ejemplo de preparación 5

(Microgel a base de NBR de reticulación peroxídica (OBR 1102 B))

50 Un microgel a base de NBR de reticulación peroxídica se preparó como en el ejemplo de preparación 1 con DCP de 5 en lugar de 7 phr.

Tabla 1: Propiedades de los microgeles (B)

Ejemplo de preparación	Denominación de producto	Tipo de microgel	Reticulación [phr]	DZ [nm]	O <sub>spez.</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Contenido en gel [% en peso]	QI	Tg [°C]	ΔTg [°C]	Índice de OH [mg de KOH/g de pol.]	Índice de acidez
2	OBR 1046 C	SBR	DCP/1,5	51	117	1,0112	96,3	5,9	4,5	33,8	10,3	8,4
3	OBR 1126E	SBR	DVB/1,0	-	-	-	83,4	14,7	-58,5	10,6	9,5	13,2
4	OBR 1118	BR	EGDMA/ 5 %	50	166	0,9245	99,1	7,7	-79	7,6	21,9	3,4
5	OBR 1102 B	NBR	DCP/5	129	478	1,0184	94,3	8,8	-1,5	13,2	18	3,1

En la tabla significan:

- 5 DCP: peróxido de dicumilo  
 EGDMA: dimetacrilato de etilenglicol  
 phr: partes por 100 de caucho  
 $O_{\text{spez.}}$ : superficie específica en  $\text{m}^2/\text{g}$   
 $d_z$ : el diámetro  $\bar{d}_z$  se define según la norma DIN 53 206 como el valor medio o central, por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente la mitad de todos los tamaños de partícula. El diámetro de partícula de las partículas de látex se determina por medio de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, "Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Latexen mit der Ultrazentrifuge", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972) volumen 250, fascículo, 8). Las indicaciones de diámetro en el látex y para las partículas primarias en las composiciones según la invención son prácticamente iguales, dado que prácticamente no se modifica el tamaño de partícula de las partículas de microgel en la preparación de la composición según la invención.  
 10 QI: índice de hinchamiento  
 Tg: temperatura de transición vítrea  
 15  $\Delta T_g$ : anchura de la transición vítrea

Para la determinación de Tg; y  $\Delta T_g$  se usa el aparato DSC-2 de Perkin-Elmer.

#### Índice de hinchamiento QI

El índice de hinchamiento QI se determinó tal como sigue:

- 20 El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso del microgel que contiene disolvente hinchado en tolueno a 23 °C durante 24 horas y el peso del microgel seco:

$$Q_i = \text{peso en húmedo del microgel} / \text{peso en seco del microgel}.$$

Para la determinación del índice de hinchamiento se hinchan 250 mg del microgel en 25 ml de tolueno durante 24 h con agitación. El gel (húmedo) hinchado con tolueno se pesa tras la centrifugación con 20.000 rpm y a continuación se seca a 70 °C hasta obtener un peso constante y se pesa otra vez.

- 25 Índice de OH (índice de hidroxilo)

El índice de OH (índice de hidroxilo) se determina según la norma DIN 53240, y corresponde a la cantidad de KOH en mg que es equivalente a la cantidad de ácido acético que se libera con la acetilación con anhídrido del ácido acético de 1 g de sustancia.

#### Índice de acidez

- 30 El índice de acidez se determina tal como se mencionó ya anteriormente según la norma DIN 53402 y corresponde a la cantidad de KOH en mg que es necesaria para neutralizar un g del polímero.

#### Contenido en gel

El contenido en gel corresponde a la proporción insoluble en tolueno a 23 °C. Se determina tal como se describió anteriormente.

- 35 Temperatura de transición vítrea

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron tal como se mencionó anteriormente.

#### Anchura de la transición vítrea:

La anchura de la transición vítrea se determinó tal como se describió anteriormente.

#### 2. Instrucciones generales para el procedimiento de mezclado en la mezcladora interna:

- 40 La preparación de las composiciones según la invención se realiza con una mezcladora interna de laboratorio (Rheocord 90, cámara de mezclado Rheomix 600 E, empresa Haake) con rotores que se tocan tangencialmente, refrigeración por aire comprimido y un volumen de cámara de 350  $\text{cm}^3$ . El mezclado se realiza con un número de revoluciones de 100 r/min., a una temperatura de cámara inicial de 160 °C y un grado de llenado del 70 %. Se preparan mezclas con un microgel de caucho (B) / material termoplástico (A) en las proporciones indicadas de por ejemplo 80 / 20, 70 / 30, 60 / 40, 50 / 50, 40 / 60, 30 / 70, 20 / 80, 10 / 90. Para ello se añade en primer lugar el termoplástico a la mezcladora y se funde en el intervalo de 4 min. A continuación se dosifica el microgel, se cierra el pistón y se mezcla durante 8 min. Según esto se realiza un aumento de la temperatura. El momento de giro atraviesa un máximo con una meseta final. Tras el mezclado se toman muestras ópticamente homogéneas que presentan aproximadamente el color del microgel.  
 45

3. Verificación de la morfología

La verificación de la morfología se realiza con ayuda de registros de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y con ayuda de la microscopía de fuerza atómica (AFM).

1. TEM:

- 5 Preparación de muestras para los estudios por microscopía electrónica de transmisión

Crio-ultramicrotomía

Modo de procedimiento:

En condiciones criogénicas se prepararon cortes delgadas por medio de un cuchillo de diamante con un espesor de corte de aproximadamente 70 nm. Para la mejora del contraste puede contrastarse con OsO<sub>4</sub>.

- 10 Los cortes delgados se transfirieron a redes de cobre, se secaron y se examinaron en un principio ampliamente en TEM. A continuación se guardaron y se evaluaron secciones de imagen características con voltaje de aceleración de 80 kV con aumento de 12.000 veces, superficie representada = 833,7 \* 828,8 nm, por medio de software de imágenes digital para fines de documentación.

2. AFM: empresa Topometrix modelo TMX 2010.

- 15 Para el estudio se prepararon cortes brillantes y se transfirieron al microscopio AF. Los registros se prepararon en procedimientos de obtención de imágenes con capas.

Con concentración demasiado alta del microgel, es decir con superposición de las partículas primarias, puede realizarse previamente una dilución.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de elastómeros termoplásticos, que contiene al menos un material termoplástico (A), seleccionado de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 y elastómeros termoplásticos en forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) y al menos un microgel (B) obtenido mediante polimerización en emulsión, reticulado no mediante radiación de alta energía a base de partículas de caucho, seleccionado de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo (NBR) con contenidos de acrilonitrilo del 5 - 60 por ciento en peso, cauchos de nitrilo carboxilados (X-NBR) y cauchos de nitrilo parcial o completamente hidrogenados (HNBR), en la que los microgeles presentan una forma esférica esencialmente uniforme y la proporción en peso de material termoplástico (A) / microgel (B) asciende a de 1 : 99 a 99 : 1.
- 10 2. Composición de elastómeros termoplásticos según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las partículas primarias del microgel (B) presentan una geometría casi esférica.
- 15 3. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** la desviación de los diámetros de una partícula primaria individual del microgel (B), definida como  $[(d1 - d2) / d2] \times 100$ , en la que d1 y d2 son dos diámetros discrecionales de una sección discrecional de la partícula primaria y es  $d1 > d2$ , asciende a menos del 250 %.
4. Composición de elastómeros termoplásticos según la reivindicación 3, en la que la desviación mencionada asciende a menos del 50 %.
5. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** las partículas primarias del microgel (B) presentan un tamaño de partícula promedio de 5 nm a 500 nm.
- 20 6. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** las partículas primarias del microgel (B) presentan un tamaño de partícula promedio inferior a 99 nm.
7. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** los microgeles (B) presentan proporciones insolubles en tolueno a 23 °C de al menos aproximadamente el 70 % en peso.
- 25 8. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** los microgeles (B) presentan en tolueno a 23 °C un índice de hinchamiento inferior a aproximadamente 80.
9. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** los microgeles (B) presentan temperaturas de transición vítrea de -100 °C a +50 °C.
- 30 10. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** los microgeles (B) presentan una anchura de la zona de transición vítrea superior a aproximadamente 5 °C.
11. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** los materiales termoplásticos (A) presentan una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 50 °C.
- 35 12. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** la diferencia de la temperatura de transición vítrea entre el material termoplástico (A) y el microgel (B) se encuentra entre 0 °C y 250 °C.
13. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** la proporción en peso de material termoplástico (A) / microgel (B) asciende a de 10 : 90 a 90 : 10, de manera especialmente preferente de 20 : 80 a 80 : 20.
- 40 14. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** contiene adicionalmente al menos un aditivo de plástico habitual.
- 45 15. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** puede obtenerse mediante mezclado al menos del material termoplástico (A) seleccionado de PA-6, PA-4, PA-66, PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 y elastómeros termoplásticos en forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) y del microgel (B) reticulado no mediante radiación de alta energía a base de partículas de caucho, seleccionado de copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo (NBR) con contenidos de acrilonitrilo del 5-60 por ciento en peso, cauchos de nitrilo carboxilados (X-NBR) y cauchos de nitrilo parcial o completamente hidrogenados (HNBR), en la que los microgeles presentan una forma esférica esencialmente uniforme y la proporción en peso de material termoplástico (A) / microgel (B) asciende a de 1 : 99 a 99 : 1.
- 50 16. Composición de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada porque** el microgel (B) presenta grupos funcionales.
17. Procedimiento para la preparación de composiciones de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 16 mediante mezclado al menos de un material termoplástico (A), seleccionado de PA-6

- (nailon), PA-4, PA-66 (perlón), PA-69, PA-610, PA-11, PA-12, PA 612, PA-MXD6 y elastómeros termoplásticos en forma de poliamidas termoplásticas (TPE-A) y al menos de un microgel (B) obtenido mediante polimerización en emulsión, reticulado no mediante radiación de alta energía a base de partículas de caucho, seleccionado de copolímero de polibutadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5-60 por ciento en peso, preferentemente del 10-50 por ciento en peso (NBR), cauchos de nitrilo carboxilados (X-NBR) y cauchos de nitrilo parcial o completamente hidrogenados (HNBR), **caracterizado porque** la preparación del microgel (B) se realiza antes del mezclado con el material termoplástico (A).
- 5
18. Composiciones de elastómeros termoplásticos, que pueden obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 17.
- 10
19. Uso de las composiciones de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 16 como mezcla básica para la incorporación en materiales termoplásticos.
20. Uso de las composiciones de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 16 y 18 para la preparación de artículos moldeados que pueden tratarse termoplásticamente.
- 15
21. Artículos moldeados, que pueden obtenerse mediante moldeo de las composiciones de elastómeros termoplásticos según una de las reivindicaciones 1 a 16 y 18.