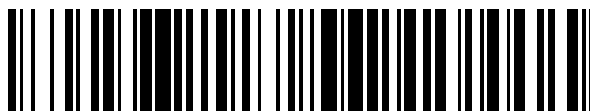


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 823**

51 Int. Cl.:

C08L 33/18 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08L 35/04 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11715558 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2566921**

54 Título: **Masa de moldeo con dispersión luminosa disminuida**

30 Prioridad:

07.05.2010 EP 10162328

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

17.06.2014

73 Titular/es:

**STYROLUTION GMBH (100.0%)
Erlenstrasse 2
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

NIESSNER, NORBERT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 468 823 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

Masa de moldeo con dispersión luminosa disminuida

5 La presente invención se refiere a una masa de moldeo que comprende

(A) del 50 al 70 % en peso de un copolímero que contiene como constituyentes de base al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en cantidades de al menos el 30 % en peso, con respecto al peso total del componente (A), y al menos un monómero de vinilo aromático como componente (A),

10 (B) del 20 al 30 % en peso de un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 100 a 280 nm, que contiene una base de injerto b1, compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado, y al menos una envuelta de injerto b2, compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado como componente (B),

15 (C) del 10 al 20 % en peso de un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 410 a 1000 nm, que contiene una base de injerto c1, compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado y al menos una envuelta de injerto c2 compuesta por al menos un polímero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado como componente (C) y

20 (D) del 0 al 10 % en peso de aditivos como componente (D),
ascendiendo la suma de las cantidades de los componentes (A), (B), (C) y (D) al 100 % en peso,

25 así como a procedimientos para la producción de estas masas de moldeo, al uso de estas masas de moldeo para la producción de láminas, cuerpos moldeados o fibras así como estas propias láminas, cuerpos moldeados o fibras.

Para obtener masas de moldeo termoplásticas resistentes al impacto es sabido cómo añadir, por ejemplo, cauchos de injerto a los polímeros frágiles a temperatura ambiente, que forman la matriz. La producción y el uso de tales cauchos de injerto están descritos, por ejemplo, en los documentos DE-A-12 60 135, DE-A-23 11 129 y EP 6503 A1. Por normal general, el efecto modificador con respecto a la resistencia al impacto de los cauchos de injerto aumenta con tamaño creciente de las partículas de caucho. Con empleo de cauchos de injerto de partícula pequeña, además de una menor modificación con respecto a la resistencia al impacto, puede existir también el problema de que la tenacidad de las masas de moldeo modificadas con respecto a la resistencia al impacto dependa intensamente de la temperatura de procesamiento de las masas de moldeo.

35 Además es sabido que las masas de moldeo modificadas con respecto a la resistencia impacto a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo ("SAN"), en particular masas de moldeo modificadas por caucho de butadieno o éster acrílico tales como copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS") y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico ("ASA") se pueden teñir particularmente bien cuando se minimiza la dispersión luminosa de estas masas de moldeo.

45 La disminución de la dispersión luminosa puede ocurrir, por ejemplo a) al igualarse lo mejor posible los índices de refracción de fase continua (matriz de SAN) y fase dispersa (partículas de caucho) y/o b) al reducirse sustancialmente el tamaño de partícula de la fase dispersa. La variante a) se puede realizar, entre otras cosas, añadiéndose mediante mezcla a la matriz de SAN del ASA o ABS un componente miscible, por ejemplo, un polimetil(met)acrilato ("PMMA") que reduzca el índice de refracción de la matriz de SAN. En este proceder es desventajosa la tenacidad decreciente de la masa de moldeo con parte creciente de PMMA. La variante b) tiene la desventaja de que los tamaños de partícula grandes habitualmente necesarios para propiedades óptimas de tenacidad/rigidez del caucho dispersan muy intensamente la luz.

50 Se pueden obtener masas de moldeo con una resistencia al impacto mejorada con capacidad de tinción igualmente buena mediante adición por mezcla de un componente de caucho de partícula grande a uno de partícula pequeña (partículas de caucho bimodales) tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 6503 A1, EP 450 485 A2, EP 643 104 A2 o WO 2010/023114. Frecuentemente, la resistencia al impacto conseguida aquí, en particular la resistencia al impacto a bajas temperaturas de las masas sin embargo no es suficiente para una elevada sollicitación. Además, la resistencia al impacto no se puede aumentar mediante una adición discrecional de las partículas de caucho de partícula grande, ya que de lo contrario se empeora claramente la capacidad de coloración.

60 Ninguno de los documentos que se han mencionado anteriormente proporcionan ningún indicio de cómo se puede evitar el "efecto arco iris" a observar especialmente en caso de colores cubiertos, un tipo particular de la dispersión luminosa. Este efecto está descrito, entre otras cosas, en *Plastics - The customer magazine from BASF 1/2009*, pág. 36. Aquí, este efecto se debe a elevados índices de cizalla en grandes partículas de caucho. Sin embargo, no se proporciona ningún indicio de qué tamaño deben tener las partículas de caucho para no mostrar este efecto, pero sin llevar en relación con tenacidad y rigidez a propiedades empeoradas.

65

Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición masas de moldeo termoplásticas que presentasen sobre todo a bajas temperaturas, por ejemplo por debajo de 0 °C, en particular independientemente de la temperatura de procesamiento, mejor resistencia al impacto, corrosión de rotura de tensión y en particular mejores tenacidades multiaxiales y que, con coloración, especialmente con colores cubiertos, preferentemente tonos de color oscuros, presentasen una dispersión luminosa reducida, en particular ningún tipo de efecto arco iris.

Por consiguiente se halló la masa de moldeo que se ha mencionado al principio, siendo esencial para la invención que la proporción en peso del componente (B) con respecto al componente (C) se encuentre en el intervalo de 3:1 a 1:1 y que el contenido del nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en el componente (B), en % en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto b2 y en el componente (C), en % en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto c2, se encuentra respectivamente de 5 a 10 % de puntos por debajo del contenido en nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado del componente (A), en % en peso con respecto al peso total del componente (A).

Además se hallaron procedimientos para la preparación de esta masa de moldeo, para el uso de esta masa de moldeo para la producción de láminas, cuerpos moldeados o fibras así como estas propias láminas, cuerpos moldeados o fibras.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan frente a las masas de moldeo conocidas, sobre todo a temperaturas bajas, por ejemplo por debajo de 0 °C, preferentemente de manera independiente de la temperatura de procesamiento, una mejor resistencia al impacto, corrosión de rotura de tensión y en particular mejores tenacidades multiaxiales y en caso de coloración, especialmente con colores cubiertos, preferentemente tonos de color oscuros, muestran una dispersión luminosa reducida, en particular ningún tipo de efecto arco iris.

A continuación se describen los objetos, procedimientos y usos de acuerdo con la invención.

En lo sucesivo, la expresión masa de moldeo significa una mezcla que comprende los componentes (A), (B), (C) y dado el caso otros aditivos (D).

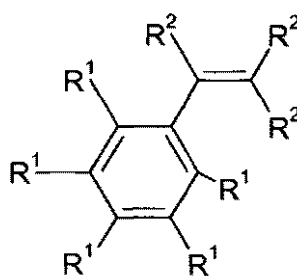
Componente (A):

Como componente (A), la masa de moldeo de acuerdo con la invención comprende del 50 al 70 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes (A) a (D), de un copolímero que contiene al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado y al menos un monómero de vinilo aromático.

En la masa de moldeo de acuerdo con la invención, el componente (A) es el componente duro que forma la matriz, es decir, el componente (A) presenta un mayor grado de dureza que el de los componentes (B) o (C).

Los nitrilos de ácido monocarboxílico α,β -insaturados adecuados están seleccionados del grupo compuesto por acrilonitrilo, metacrilonitrilo y mezclas de los mismos.

Como monómeros de vinilo aromáticos adecuados en el componente (A) se pueden emplear compuestos de fórmula general (I)



(I)

45 significando

50 R¹ independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀, alquilo C₆-C₁₈, Ar-alquilo C₆-C₁₈, ariloxi C₆-C₁₈, cloro o bromo y

R² independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, cloro o bromo.

Los monómeros de vinilo aromáticos preferentes de fórmula general (I) están seleccionados del grupo compuesto por estireno, 3-metilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-*n*-propilestireno, α -metilestireno, α -metilviniltolueno, α -cloroestireno, α -bromoestireno, dicloroestireno, dibromoestireno y mezclas de los mismos. Son monómeros de vinilo aromáticos particularmente preferentes estireno y/o α -metilestireno.

5 El componente (A) se puede obtener según todos los métodos conocidos por el experto, por ejemplo polimerización por radicales, aniónica o catiónica. Preferentemente, el componente (A) se obtiene mediante polimerización continua o no continua en sustancia o en solución. En una forma de realización preferente, la solución de polimerización como disolvente contiene del 0 al 20 % en peso de un disolvente aromático, por ejemplo tolueno, xilenos o etilbenceno. El componente (A) se puede obtener según un procedimiento tal como se describe, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Volumen V, (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1969, páginas 122 y siguientes. El componente duro (A) está disponible también en el mercado.

15 En una forma de realización preferente, el componente (A) contiene como nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado, acrilonitrilo y como monómero de vinilo aromático estireno y/o α -metilestireno.

20 Por lo tanto, en una forma de realización particularmente preferente, el componente (A) de la masa de moldeo de acuerdo con la invención es un SAN o un copolímero AMSAN o un copolímero de estireno- α -metilestireno-acrilonitrilo ("SAMSAN") que está compuesto por acrilonitrilo y α -metilestireno y dado el caso estireno. En este SAN o copolímero de AMSAN o SAM-SAN, el acrilonitrilo está presente en una parte del 30 al 40 % en peso, preferentemente del 30 al 35 % en peso y el estireno o α -metilestireno en una parte del 60 al 70 % en peso, preferentemente del 65 al 70 % en peso, dando la suma de las cantidades de los monómeros mencionados al 100 % en peso.

25 La masa molecular promedio en peso M_w del polímero empleado como componente (A) preferentemente es de 50000 a 250000 g/mol, de forma particularmente preferente de 90000 a 200000 g/mol, respectivamente mediante GPC con detección UV (frente a patrones de calibración de poliestireno con una columna 5*MixedB).

30 La masa molecular promedio en número M_n del polímero empleado como componente (A) preferentemente es de 20000 a 100000 g/mol, de forma particularmente preferente de 30000 a 80000 g/mol, respectivamente media mediante GPC con detección UV.

El componente duro (A) está disponible en el mercado, por ejemplo, con la marca Luran[®] de la empresa BASF SE.

35 Componente (B):

40 El componente (B) en la masa de moldeo de acuerdo con la invención es un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 100 a 280 nm, preferentemente de 100 a 250 nm, de forma particularmente preferente de 100 a 200 nm, que contiene una base de injerto b1 compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado y al menos una envuelta de injerto b2 compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado.

45 Como componente (B) la masa de moldeo de acuerdo con la invención comprende del 20 al 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes (A) a (D), de un caucho de injerto, que presenta una base de injerto b1 y al menos una envuelta de injerto b2.

50 El éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado se deriva de un ácido monocarboxílico α,β -insaturado seleccionado del grupo compuesto de ácido metacrílico, ácido acrílico y mezclas de los mismos. Para obtener el éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado, el ácido monocarboxílico α,β -insaturado mencionado se hace reaccionar con un alcohol. Este alcohol es un alcohol alifático saturado o insaturado con 1 a 12 átomos de carbono. En una forma de realización preferente, este alcohol presenta de 1 a 8, de forma particularmente preferente de 2 a 6 átomos de carbono. A este respecto, el componente de alcohol del éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado puede estar estructurado de forma lineal o ramificada. En una forma de realización preferente, el resto alcohol del éster está estructurado de forma lineal. Como éster alquílico C_1 - C_{12} del ácido acrílico son adecuados sobre todo etilacrilato, 2-etilhexilacrilato y *n*-butilacrilato. Se prefiere 2-etilhexilacrilato y *n*-butilacrilato, es muy particularmente preferido el *n*-butilacrilato. Se pueden usar también mezclas de distintos alquilacrilatos que se diferencian en su resto alquilo.

60 En una forma de realización particularmente preferente, el éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado es *n*-éster butílico de ácido acrílico. Por tanto, en una forma de realización preferente la base de injerto b1 es un éster butílico de ácido poliacrílico. En otra forma de realización preferente, el éster butílico de ácido poliacrílico empleado como base de injerto b1 está reticulado. Esta reticulación se puede llevar a cabo mediante todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante adición de monómeros reticulantes. Tales monómeros son comonomeros di- o polifuncionales con al menos dos enlaces dobles olefínicos, por ejemplo butadieno e isopreno, diviniléter de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico y ácido adípico, dialil- y divinil éteres de alcoholes bifuncionales tal como del etilenglicol y del butan-1,4-diol, diésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico con los

alcoholes bifuncionales mencionados, 1,4-divinilbenceno y trialilcianurato. Se prefieren en particular el éster de ácido acrílico del alcohol triciclododecílico, véase el documento DE-OS 12 60 135) que se conoce con el nombre dihidrodiciclopentadienilacrilato (DCPA) así como los ésteres alílicos de ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 La base de injerto b1 empleada en el componente (B) presenta en una forma de realización preferente un índice de hinchamiento de 5 a 35, de forma particularmente preferente de 10 a 18, de forma muy particularmente preferente 12 a 16. El índice de hinchamiento es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero por un disolvente. Los agentes de hinchamiento habituales son, por ejemplo, metil-etilcetona o tolueno. La determinación del índice de hinchamiento tiene lugar, por ejemplo, según un procedimiento en el que aproximadamente 0,2 g del
10 sólido de una dispersión de bases de injerto formada en película mediante evaporación del agua se hinchan en una cantidad de, por ejemplo, 50 g de tolueno. Después de, por ejemplo, 24 horas se aspira el tolueno y se pesa la muestra. Después del secado de la muestra al vacío la misma se vuelve a pesar. El índice de hinchamiento es la proporción de la pesada después del proceso de hinchamiento con respecto a la pesada en seco después del nuevo secado.

15 La base de injerto b1 empleada en el componente (B) presenta en otra forma de realización preferente un contenido en gel de más del 80 % en peso, preferentemente más del 90 %, de forma particularmente preferente más del 94 %. El contenido en gel es el contenido en producto que está reticulado y, por tanto, no es soluble en un disolvente. El contenido que se determina, preferentemente, en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento. El contenido en gel se calcula a partir de la proporción de la pesada en seco después de la etapa de hinchamiento con respecto a la pesada antes de la etapa de hinchamiento ($\times 100 \%$).

20 La base de injerto b1 presente en el componente (B) generalmente tiene un tamaño de partícula medio de 50 a 170 nm, preferentemente de 60 a 150 nm, de forma particularmente preferente de 70 a 130 nm.

25 Todos los tamaños de partícula medios mencionados en el marco de la presente solicitud son los diámetros de partícula medios d_{50} (medio en peso) y se determinan con ayuda de la ultracentrífuga de acuerdo con el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-796. La medición de ultracentrífuga da la distribución de masa integral de las partículas de una muestra. El diámetro de partícula medio d_{50} se define como el
30 diámetro en el que el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro menor y el 50 % en peso de las partículas, uno mayor.

35 En el caucho de injerto empleado como componente (B) está presente además al menos una envuelta de injerto b2 compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado. El al menos un monómero de vinilo aromático en la envuelta de injerto b2 se corresponde en una forma de realización preferente así mismo a compuestos de fórmula general (I) con los significados indicados allí para R^1 y R^2 . En una forma de realización particularmente preferente, el al menos un monómero de vinilo aromático en la envuelta de injerto b2 está seleccionado de estireno, α -metilestireno y mezclas de los mismos.

40 El nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado contenido en la envuelta de injerto b2 en una forma de realización preferente está seleccionado de acrilonitrilo o metacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa acrilonitrilo.

45 La proporción de polímero de vinilo aromático con respecto a nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en la envuelta de injerto b2 es preferentemente de 5:1 a 1:1, de forma particularmente preferente 4:1 a 2:1, de forma muy particularmente preferente 3,5:1 a 2,5:1.

50 En el componente (B), la base de injerto b1 está presente en una cantidad del 40 al 80, preferentemente del 50 al 70, de forma particularmente preferente del 60 % en peso con respecto al componente (B). La envuelta de injerto b2 en una forma de realización preferente se encuentra en una cantidad del 20 al 60, preferentemente del 30 al 50, de forma particularmente preferente del 40 % en peso respectivamente con respecto al componente (B). Las cantidades de base de injerto b1 y envuelta de injerto b2 se suma respectivamente hasta dar el 100 % en peso.

55 Por tanto, en una forma de realización muy particularmente preferente se emplea como componente (B) un caucho de injerto que presenta como base de injerto b1 un éster butílico de ácido poliacrílico reticulado y como envuelta de injerto b2 un copolímero de estireno y acrilonitrilo. A este respecto, la envuelta de injerto b2 puede estar injertada parcialmente o también por completo sobre la base de injerto b1.

60 El experto conoce procedimientos para la preparación de un caucho de injerto presente en la masa de moldeo de acuerdo con la invención como componente (B).

65 Para la preparación del polímero de injerto (B) se emplea preferentemente peroxodisulfato de potasio como iniciador de radicales. Se puede emplear también peroxodisulfato de sodio y/o amonio. También es posible emplear un sistema de iniciador Redox que contiene en particular un peróxido orgánico así como al menos un reductor.

Los peróxidos orgánicos adecuados están seleccionados del grupo: di-*terc*-butilperóxido, hidroperóxido de cumeno, *terc*-butilhidroperóxido y *p*-mentanhidroperóxido o mezclas de los mismos. Como reductores se usa por norma general al menos un compuesto soluble en agua con efecto reductor, seleccionado del grupo: sales de ácido sulfinico, sales de ácido sulfúrico, ditionito sódico, sulfito sódico, hiposulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico, ácido ascórbico así como sus sales, Rongalit C (formaldehilsulfoxilato sódico), mono- y dihidroxiacetona, azúcares, sales de hierro (II), sales de estaño (II) y sales de titanio (III).

Por norma general, la cantidad del iniciador de radicales empleado en relación con la cantidad total de monómeros es del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,2 al 1,5 % en peso.

Son procedimientos de producción adecuados para los polímeros de injerto (B), por ejemplo, la polimerización en emulsión, polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización en masa, preparándose los copolímeros de injerto (B) preferentemente mediante una polimerización en emulsión por radicales acuosa. Se describen procedimientos adecuados de polimerización, entre otras cosas, en los documentos WO-A 2002/10222, DE-A 28 26 925 así como en EP-A 022 200.

Para la preparación del polímero de injerto (B) se puede llevar a cabo una polimerización en emulsión con uso de un sistema de iniciador Redox que contiene hidroperóxido de cumeno, dextrosa, así como sal de hierro (II) o con uso de un peróxido, por ejemplo, peroxodisulfato de potasio.

La preparación de la base de injerto b1 se puede realizar, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales, al disponerse una cantidad parcial de los monómeros en un medio de reacción acuoso y añadiéndose la cantidad residual dado el caso remanente de monómeros en el medio de reacción acuoso después de la iniciación de la reacción de polimerización por radicales. También es posible disponer en el medio de reacción acuoso al menos una cantidad parcial del iniciador de polimerización por radicales y dado el caso otros coadyuvantes, llevar el medio de reacción acuoso obtenido a la temperatura de polimerización y añadir a esa temperatura los monómeros al medio de reacción acuosa. A este respecto, el suministro se puede realizar también en forma de una mezcla, por ejemplo como emulsión de monómeros acuosa.

En una forma de realización preferente de la invención, como iniciador de radicales durante la preparación de la base de injerto b1 se emplea un peroxodisulfato, en particular peroxodisulfato de potasio (KPS), junto con otros componentes auxiliares. Se pueden emplear, entre otras cosas, un tampón (por ejemplo bicarbonato) y estearato de potasio o K30[®] como jabón.

Como regulador del peso molecular (MR) se pueden emplear, por ejemplo, dodecilmercaptano terciario (TDM) que se puede añadir de forma continua también en distintos momentos durante el proceso de preparación del látex de caucho.

El tipo de la adición del regulador puede tener efecto sobre las propiedades del producto final. En una forma de realización preferente no se emplea ningún regulador.

En el marco del procedimiento de polimerización descrito se usan también dispersantes (DM) que mantienen tanto las gotas de monómero como las partes de polímero formadas distribuidas de forma dispersa en el medio acuoso y garantizan de este modo la estabilidad de la dispersión de polímero acuosa generada. Como dispersantes (DM) se consideran tanto los coloides protectores empleados habitualmente para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales como emulsionantes disponibles en el mercado. Son coloides protectores adecuados, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metal alcalino de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos y derivados de gelatina. Son coloides protectores adecuados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-sulfónico y/o ácido 4-estireno sulfónico copolímeros y sus sales de metal alcalino que los contienen.

Son coloides protectores adecuados además también homo- y copolímeros que contienen *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que llevan grupos amino, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilaminas. Una descripción exhaustiva de otros coloides protectores se encuentra también en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Se pueden emplear también mezclas de coloides protectores y/o emulsionantes. Frecuentemente se emplean como dispersantes exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos a diferencia de los coloides protectores se encuentran habitualmente por debajo de 1000. Pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. En el caso del uso de mezclas de sustancias con nocividad interfacial, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí. Generalmente, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos.

Lo mismo se aplica también a emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos la mayoría de las veces no se han de combinar entre sí. Una visión general de emulsiones adecuadas se encuentra en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. De acuerdo con la invención como dispersante se emplean en particular emulsionantes tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos. Son emulsionantes no iónicos habituales, por ejemplo, mono-, di- y trialkil-fenoles oxilados así como alcoholes grasos etoxilados. Son emulsionantes aniónicos habituales, por ejemplo, sales de metal alcalino y amonio de sulfatos de alquilo (con restos alquilo de C₈-C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (resto alquilo: C₁₂-C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (restos alquilo: C₄-C₁₂) y de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂-C₁₈).

Son emulsionantes catiónicos adecuados, entre otras cosas, sales de amonio primario, secundario, terciario o cuaternarias, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazololinio, sales de morfolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio que presentan restos alquilo C₆-C₁₈, alquilarilo o heterocíclicos. Son compuestos ilustrativos, entre otras cosas, dodecilamonio acetato o el sulfato correspondiente, disulfatos o acetatos de los distintos ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, sulfato de *N*-cetilpiridinio y sulfato de *N*-laurilpiridinio. Los emulsionantes y coloides protectores se pueden emplear también como mezclas.

Los emulsionantes empleados preferentemente como dispersantes se emplean ventajosamente en una cantidad total del 0,005 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 3 % en peso, respectivamente en relación con la concentración total de monómeros. La cantidad total de los coloides protectores empleados adicionalmente o en lugar de los emulsionantes frecuentemente es del 0,1 al 10 % en peso y con frecuencia del 0,2 al 7 % en peso, respectivamente en relación con la concentración total de monómeros. Sin embargo, preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y/o no iónicos y de forma particularmente preferente emulsionantes aniónicos como dispersante.

Como otros coadyuvantes de polimerización se pueden usar las sustancias de tampón (PS) habituales, mediante las cuales se ajustan valores de pH de preferentemente 6 a 11, tales como bicarbonato sódico y pirofosfato sódico, así como del 0 al 3 % en peso de un regulador de peso molecular (MR), tal como, por ejemplo, mercaptanos, terpinoles o α -metilestireno dimérico, en la polimerización. Las sustancias de tampón pueden tener también un efecto complejante.

La reacción de la polimerización se puede llevar a cabo en el intervalo de 0 a 170 °C. Por norma general se aplican temperaturas entre 40 y 120 °C, con frecuencia entre 50 y 110 °C y frecuentemente entre 60 y 100 °C.

Opcionalmente, la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se puede realizar también en presencia de una simiente de polímero, por ejemplo en presencia del 0,01 al 3 % en peso, con frecuencia del 0,03 al 2 % en peso y frecuentemente del 0,04 al 1,5 % en peso de una simiente de polímero, respectivamente en relación con la cantidad total de monómero. Una simiente de polímero se puede emplear en particular cuando el tamaño de partícula de las partículas de polímero a preparar mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales se ha de ajustar de forma dirigida, tal como se describe en el documento US 2.520.959 y US 3.397.165.

Los polímeros (b1) preparados de la forma que se ha descrito anteriormente son adecuados como base de injerto para la preparación de los copolímeros de injerto (B).

Una variable característica importante de los copolímeros de injerto es el rendimiento de injerto, ascendiendo con un injerto completo el rendimiento de injerto al 100 %. Para una serie de aplicaciones son ventajosos copolímeros de injerto con el mayor rendimiento posible de injerto, ya que los mismos contienen solo reducidas cantidades de polímero libre de los monómeros. El polímero no unido al caucho puede influir negativamente en las propiedades físicas del copolímero, lo que se hace notar en particular en mezclas con otros componentes.

La envoltura de injerto (b2), dado el caso después de llevar a cabo una aglomeración, se genera mediante un procedimiento de polimerización en emulsión. La envoltura de injerto (b2) de acuerdo con una forma de realización de la invención se polimeriza en presencia del núcleo de injerto (b1) obtenido según los procedimientos que se han descrito anteriormente a partir de una mezcla de monómeros que contiene los componentes de estireno, acrilonitrilo y dado el caso otros monómeros. A este respecto se pueden añadir los monómeros (y dado el caso otros monómeros) en solitario o en mezclas entre sí. Por ejemplo se puede injertar en primer lugar el estireno en solitario y después una mezcla de estireno y acrilonitrilo. Es ventajoso llevar a cabo esta copolimerización por injerto de nuevo en emulsión acuosa en las condiciones habituales que se han descrito anteriormente, habiendo dado buen resultado el empleo de un sistema de iniciador redox.

La copolimerización por injerto para la generación de la envoltura de injerto (b2) se puede realizar en el mismo sistema que la polimerización en emulsión para la preparación de la base de injerto (b1), pudiéndose añadir en caso necesario otros emulsionantes así como coadyuvantes. La mezcla de monómeros a injertar de acuerdo con una forma de realización de la invención se puede añadir a la mezcla de reacción de una vez, distribuir en varios pasos, por ejemplo para estructurar varias capas de injerto, o de forma continua durante la polimerización. Preferentemente se pueden añadir los monómeros (en particular estireno y acrilonitrilo) simultáneamente.

El grado de injerto (PG) es la cantidad de los monómeros de injerto empleados (por ejemplo cantidad de estireno más cantidad de acrilonitrilo) dividido por la suma de la cantidad de la base de injerto (por ejemplo cantidad de los ésteres de ácido monocarboxílico α,β -insaturados) y la cantidad de los monómeros de injerto empelados.

5 La copolimerización por injerto de la mezcla de los componentes existentes en la envoltura de injerto y dado el caso otros monómeros en presencia de la base de injerto (b1) se lleva a cabo de tal manera que resulta un grado de injerto del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, en particular del 30 al 55 % en peso. Ya el rendimiento de injerto (PA) por norma general no asciende al 100 %, la parte injertada realmente de los polímeros es menor que la cantidad empleada. De este se deduce que se produce una cantidad de polímeros libres. El control del
10 rendimiento de injerto durante la polimerización por injerto se puede realizar entre otras cosas también mediante la velocidad de dosificación de los monómeros o adición de iniciador o regulador. Por ejemplo, una mayor cantidad de regulador empleado (por ejemplo mercaptanos) lleva una mayor cantidad de polímeros libres.

15 Para la iniciación de la polimerización por injerto se pueden emplear también sistemas redox con actividad de injerto y solubles en agua. Por ejemplo se pueden usar iniciadores solubles en agua convencionales tales como, por ejemplo, peroxodisulfato de potasio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno junto con al menos un reductor convencional tal como, por ejemplo, sulfito sódico, disulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico, ditionito sódico, ácido ascórbico, azúcar o la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfónico como sistema redox. Tales sistemas redox conducen en muchos casos a dispersiones de partículas más gruesas. Son
20 catalizadores redox particularmente adecuados con elevada actividad de injerto los sistemas de iniciador solubles en agua tales como sistemas redox de peróxido de hidrógeno e iones de metales pesados tales como sales de cerio, manganeso o hierro (II), tal como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4. Edición, Volumen E 20, pág. 2168. Es particularmente adecuado el peroxodisulfato de potasio.

25 La polimerización se puede llevar a cabo de tal manera que se añade la sal de metal pesado del sistema redox tal como, por ejemplo, la sal de hierro (II) a la preparación ya antes de la polimerización, mientras que el peróxido se dosifica simultáneamente con los monómeros, pero separado de los mismos. La sal de hierro (II) se emplea por ejemplo en concentraciones de 1 a 200 mg/l de iones de Fe (II) en relación con toda la dispersión, siendo posibles también concentraciones mayores y menores.
30

El suministro del sistema de iniciador redox se puede realizar de distintas maneras, por ejemplo mediante adición por porciones tal como se describe en el documento WO 2001/30901 o en el documento WO 2002/28931. Preferentemente se usa el oxidante hidroperóxido de cumeno (dado el caso mezclado con cumeno), suministrándose al mismo en particular en parte de forma continua y en parte como porción (por ejemplo de una
35 vez).

Además de los iniciadores redox pueden usarse iniciadores convencionales tales como peróxidos orgánicos solubles en aceite o solo poco solubles en agua o iniciadores azo. Ofrece ventajas, por ejemplo, la adición de otros reductores que se disponen preferentemente con la sal de hierro antes de la polimerización. Como reductores se
40 consideran por ejemplo, sulfito sódico, disulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico, ditionito sódico, ácido ascórbico, azúcares reductores así como la sal de sodio del ácido hidroximetano sulfónico.

El peso molecular de los polímeros injertados se puede ajustar adicionalmente mediante el uso conjunto de agentes de transferencia de cadena o reguladores del peso molecular (MR) tales como, por ejemplo, *n*-dodecilmercaptano, *t*-dodecilmercaptano, *n*-butilmercaptano o *t*-butilmercaptano. Son adecuados también reguladores inodoros tales como terpinolenos véase también el documento EP-A 1 191 044.
45

La polimerización se lleva a cabo frecuentemente a valores de pH de 2,5 a 12, preferentemente a valores de pH de 8 a 11. El valor de pH se puede ajustar antes o durante de la polimerización con ácidos habituales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético incluso con bases tales como lejía de sosa, lejía de potasa, amoniaco o carbonato de amonio hasta el valor deseado. Se prefiere un ajuste del valor de pH de las dispersiones de polímero acuosas de 7 a 11 después de la polimerización mediante adición de lejía de sosa, lejía de potasio o amoniaco.
50

Entre la preparación de la base de injerto (b1) y la aplicación de la envoltura de injerto (b2) se puede llevar a cabo una etapa de aglomeración para ajustar de manera dirigida los tamaños de partícula y las distribuciones de tamaño de partícula. El experto conoce distintos procedimientos para la aglomeración parcial o completa de la base de injerto (b1), véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 1 305 345, EP-A 029 613, EP-A 007 810, DE-A 12 33 131, DE-A 12 58 076 y DE-A 21 01 650. La aglomeración se puede efectuar también según otros métodos conocidos por el experto. Los mismos pueden tener una considerable influencia sobre la calidad de las masas de moldeo y los
60 costes del procedimiento global.

En principio se pueden usar también procedimientos físicos de aglomeración tales como coagulación de cizalla, procedimientos de aglomeración por congelación o presión, pero por norma general se emplean métodos químicos. Los últimos pertenecen también la adición de electrolitos, por ejemplo sulfato de magnesio o de ácidos inorgánicos u
65 orgánicos.

- En el segundo paso se puede aglomerar el látex de caucho. Esto ocurre por norma general mediante adición de una dispersión de un polímero de éster acrílico. Preferentemente se emplean dispersiones de copolímeros de ésteres de (alquilo C₁-C₄) y el ácido acrílico, preferentemente de etilacrilato, del 0,1 al 10 % en peso de monómeros formadores de polímeros polares tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida o *N*-vinilpirrolidona. Preferentemente se usa un copolímero del 90 al 96 % en peso de etilacrilato y del 4 al 10 % en peso de metacrilamida. La dispersión de aglomerado puede contener dado el caso también varios de los polímeros de éster acrílico mencionados. La concentración de los polímeros de éster acrílico en la dispersión usada para la aglomeración se ha de encontrar generalmente entre el 3 y el 40 % en peso.
- En la aglomeración se emplea por norma general de 0,2 a 20, preferentemente de 1 a 5 partes en peso de la dispersión de aglomerado a 100 partes en peso del látex de caucho, respectivamente calculado para sólidos. La aglomeración se lleva a cabo mediante adición de la dispersión de aglomerado al caucho. La velocidad de la adición se puede variar, generalmente dura aproximadamente de 1 a 60 minutos a una temperatura entre 20 ° y 90 °C, preferentemente entre 30 ° y 75 °C.
- Además de mediante una dispersión de polímero de éster acrílico, el látex de caucho se puede aglomerar en principio también mediante otros agentes de aglomerado tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido acético. Es posible también una aglomeración por presión o congelación, pero es menos ventajosa. El experto conoce desde hace tiempo los métodos mencionados.
- Sin embargo, en las condiciones descritas hasta ahora se aglomera con frecuencia solo una parte de las partículas de caucho, de tal manera que se produce una distribución bi- o polimodal.
- Después de la aglomeración están presentes generalmente más del 40, preferentemente entre el 51 y 70 % de las partículas (distribución en número) en el estado aglomerado. El látex de caucho aglomerado parcialmente obtenido es relativamente estable, de tal manera que se puede almacenar y transportar sin más sin que aparezca coagulación.
- Para la aglomeración de partículas de caucho que sirven como base de injerto es adecuado en particular un componente copolimerizable, polifuncional, de efecto aglomerante, que contiene al menos un copolímero de alquilacrilatos C₁ a C₁₂ o metalquilacrilatos C₁ a C₁₂ y comonómeros polares del grupo acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamida, *N*-butilacrilamida o amida de ácido maleico.
- Como polímeros de aglomeración se conocen, por ejemplo, polímeros de óxido de polietileno, polivinil éter o alcohol polivinílico. También son adecuados como polímeros de aglomeración copolímeros que presentan comonómeros polares diferentes de los indicados anteriormente. A los polímeros de aglomeración particularmente adecuados pertenecen, en particular, los copolímeros de alquilacrilatos C₁ a C₁₂ o metalquilacrilatos C₁ a C₁₂ y comonómeros polares tales como acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, *n*-butilacrilamida o amida de ácido maleico, véase también el documento EP-A 1 305 345.
- En una forma de realización preferente de la presente invención no se lleva a cabo ninguna etapa de aglomeración.
- Es esencial para la invención que el contenido del nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en el componente (B), en % en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto b2, se encuentre del 5 al 10 % de punto por debajo del contenido del nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado del componente (A), en % en peso con respecto al peso total del componente (A).
- Componente (C):
- El componente (C) en la masa de moldeo de acuerdo con la invención es un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 410 a 1000 nm, preferentemente de 410 a 800 nm, de forma particularmente preferente de 410 a 600 nm, que contiene una base de injerto c1 compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado y al menos una envuelta de injerto c2 compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado.
- Como componente (C), la base de moldeo de acuerdo con la invención comprende del 10 al 20 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes (A) a (D), de un caucho de injerto, que presenta una base de injerto c1 y al menos una envuelta de injerto c2.
- El éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado se deriva de un ácido monocarboxílico α,β -insaturado, seleccionado del grupo compuesto por ácido metacrílico, ácido acrílico y mezclas de los mismos. Para obtener los ésteres de ácido monocarboxílico α,β -insaturado, el ácido monocarboxílico α,β -insaturado mencionado se hace reaccionar con un alcohol. Este alcohol es un alcohol alifático saturado o insaturado con 1 a 12 átomos de carbono. En una forma de realización preferente, este alcohol presenta de 1 a 8, de forma particularmente preferente de 2 a 6 átomos de carbono. El componente de alcohol del éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado a este respecto

puede estar estructurado de forma lineal o ramificada. En una forma de realización preferente, el resto alcohol del éster está estructurado de forma lineal. Como éster alquílico C₁-C₁₂ del ácido acrílico son adecuados, sobre todo, etilacrilato, 2-etilhexilacrilato y *n*-butilacrilato. Se prefieren 2-etilhexilacrilato y *n*-butilacrilato, se prefiere muy en particular *n*-butilacrilato. Se pueden usar también mezclas de distintos alquilacrilatos que se diferencian en su resto alquilo.

En una forma de realización particularmente preferente, el éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado es éster butílico de ácido acrílico. Por tanto, en una forma de realización preferente, la base de injerto c1 es un éster butílico de ácido poliacrílico. En otra forma de realización preferente, el éster butílico de ácido poliacrílico empleado como base de injerto b1 está reticulado. Esta reticulación se puede llevar a cabo mediante todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante adición de monómeros reticulantes. Tales monómeros son comonomeros bi- o polifuncionales con al menos dos enlaces dobles olefínicos, por ejemplo butadieno e isopreno, diviniléster de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico y ácido adípico, dialil- y divinil éteres de alcoholes bifuncionales tales como de etilenglicol y buta-1,4-diol, diésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con los alcoholes bifuncionales mencionados, 1,4-divinilbenceno y trialilcianurato. Se prefieren en particular el éster de ácido acrílico del alcohol triciclodecenílico, (véase el documento DE-OS 12 60 135), que se conoce con el nombre dihidrodiclopentadienilacrilato (DCPA) así como los ésteres alílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

La base de injerto c1 empleada en el componente (C) presenta en una forma de realización preferente un índice de hinchamiento de 5 a 25, de forma particularmente preferente de 7 a 18, de forma muy particularmente preferente de 8 a 12. El índice de hinchamiento es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero con un disolvente. Los agentes de hinchamiento habituales son, por ejemplo, metil-etilcetona o tolueno. La determinación de índice de hinchamiento ocurre, por ejemplo según un procedimiento en el que se hinchan aproximadamente 0,2 g del sólido de una dispersión de bases de injerto que forma película mediante evaporación del agua en una cantidad de, por ejemplo, 50 g de tolueno. Después de, por ejemplo, 24 horas se aspira el tolueno y se pesa la muestra. Después del secado de la muestra al vacío la misma se vuelve a pesar. El índice de hinchamiento es la proporción de la pesada después del proceso de hinchamiento con respecto a la pesada en seco después del nuevo secado.

La base de injerto c1 empleada en el componente (C) presenta en otra forma de realización preferente un contenido en gel de más del 80 %, de forma particularmente preferente más del 90 %, de forma particularmente preferente más del 94 %. El contenido en gel es el contenido en producto que está reticulado y, por tanto, no es soluble en un determinado disolvente. El contenido en gel se determina preferentemente en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento. El contenido en gel se calcula a partir de la proporción de la pesada en seco después de la etapa de hinchamiento con respecto a la pesada antes de la etapa de hinchamiento ($\times 100\%$).

La base de injerto c1 presente en el componente (C) generalmente tiene un tamaño de partícula medio de 300 a 600 nm, preferentemente de 350 a 580 nm, de forma particularmente preferente de 370 a 560 nm.

En el caucho de injerto empleado como componente (C) además está presente al menos una envuelta de injerto c2 compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado. El al menos un monómero de vinilo aromático en la envuelta de injerto c2 se corresponde en una forma de realización preferente en sí mismo con compuestos de fórmula general (I) con los significados indicados allí para R¹ y R². En una forma de realización particularmente preferente, el al menos un monómero de vinilo aromático en la envuelta de injerto c2 está seleccionado de estireno, α -metilestireno y mezclas de los mismos.

El nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado contenido en la envuelta de injerto c2 en una forma de realización preferente está seleccionado de acrilonitrilo o metacrilonitrilo o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa acrilonitrilo.

En el componente (C), la base de injerto c1 se encuentra en una cantidad del 40 al 80, preferentemente del 50 al 70, de forma particularmente preferente del 60 % en peso con respecto al componente (C). La envuelta de injerto c2 en una forma de realización preferente se encuentra en una cantidad del 20 al 60, preferentemente del 30 al 50, de forma particularmente preferente del 40 % en peso, respectivamente con respecto al componente (C). Las cantidades de base de injerto c1 y envuelta de injerto c2 se suma respectivamente hasta dar el 100 % en peso.

La proporción de polímero de vinilo aromático con respecto a nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en la envuelta de injerto c2 preferentemente es de 8:1 a 2:1, de forma particularmente preferente 6:1 a 4:1, de forma muy particularmente preferente de 5,5:1 a 4,5:1.

Por lo tanto, en una forma de realización muy particularmente preferente como componente (C) se emplea un caucho de injerto que como base de injerto c1 presenta un éster butílico de ácido poliacrílico reticulado y como envuelta de injerto c2 un copolímero de estireno y acrilonitrilo. La envuelta de injerto c2 a este respecto puede estar injertada parcialmente o también por completo sobre la base de injerto c1.

El experto conoce procedimientos para la preparación de un caucho de injerto presente en la masa de moldeo de acuerdo con la invención como componente (C) y están descritos ya con respecto al componente (B) de la masa de moldeo de acuerdo con la invención.

5 En otra forma de realización preferente se obtiene el componente (C) al disponerse la base de injerto c1 y al añadirse y polimerizarse los monómeros contenidos en la envuelta de injerto. En una forma de realización particularmente preferente a este respecto se añade más del 30 %, pero preferentemente no más del 50 % del polímero de vinilo aromático en relación con la cantidad total de polímero de vinilo aromático antes de que se comience con la adición del nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado.

10 En una forma de realización preferente de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, en los componentes (B) y (C) el éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado es un éster alquílico de ácido acrílico o ácido metacrílico derivado de un alcohol con 1 a 8 átomos de carbono.

15 En otra forma de realización preferente de la masa de moldeo de acuerdo con la invención en los componentes (B) y (C) el monómero de vinilo aromático es estireno.

En otra forma de realización de la masa de moldeo de acuerdo con la invención en los componentes (B) y (C) el nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado es acrilonitrilo.

20 Los componentes (A), (B) y (C) se pueden mezclar según todos los procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante extrusión o formación de compuestos.

25 El caucho de injerto (C) se puede coagular antes de la mezcla al procederse tal como se ha descrito ya para el componente (B).

Los cauchos de injerto (B) y (C) coagulados se someten dado el caso a una etapa de centrifugación, de tal manera que se reduce el contenido en agua del 60 al 95 % en peso.

30 En otra forma de realización, los cauchos de injerto (B) y (C) mojados se secan antes de que suministren a la extrusora. El experto conoce métodos adecuados para el secado de correspondientes cauchos de injerto. Sin embargo también es posible que los cauchos de injerto (B) y (C) mojados se suministren directamente a la extrusora para mezclar los mismos con el componente duro (A). En este caso se retira el agua durante la etapa de extrusión.

35 Es esencial para la invención que las bases de moldeo de acuerdo con la invención la proporción en peso del componente (B) con respecto al componente (C) se encuentre en el intervalo de 3:1 a 1:1.

40 En una forma de realización preferente de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, el tamaño de partícula de los cauchos de injerto, promediada a lo largo de todos los cauchos de injerto (B) y (C), se encuentra en el intervalo de 280 a 320 nm, preferentemente en el intervalo de 285 a 315 nm, de forma particularmente preferente en el intervalo de 290 a 310 nm.

45 Es esencial para la invención que el contenido de nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en el componente (C), en % en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto c2, se encuentre de 5 a 10 % de punto por debajo del contenido de nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado del componente (A), en % en peso con respecto al peso total del componente (A).

Componente (D):

50 La masa de moldeo de acuerdo con la invención presenta como componente (D) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0 al 8 % en peso, de forma particularmente preferente del 0 al 5 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes (A) a (D) de aditivos.

55 Como aditivos (D) se consideran todas las sustancias en sí conocidas por el experto que se emplean habitualmente para el procesamiento o la preparación de los polímeros.

60 Se mencionan, por ejemplo, colorantes, pigmentos, tintes, antiestáticos, antioxidantes, estabilizantes para mejorar la termoestabilidad, estabilizantes para aumentar la fotoestabilidad, estabilizantes para elevar la resistencia a hidrólisis y la resistencia agentes químicos, agentes contra la descomposición por calor y en particular lubricantes/lubricantes que son apropiados para la producción de cuerpos moldeados o piezas de moldeo. La introducción mediante dosificación de estas otras sustancias adicionales se puede realizar en cualquier estadio del proceso de producción, sin embargo preferentemente en un momento temprano para aprovechar de forma temprana los efectos estabilizantes (u otros efectos especiales) de la sustancia adicional. En relación con otros coadyuvantes y sustancias adicionales habituales se hace referencia, por ejemplo, a "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter and Müller, 4ª edición, Hanser Publ., Múnich, 1996.

65

Son pigmentos adecuados, por ejemplo, dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramarino, óxido de hierro o negro de humo así como toda la clase de los pigmentos orgánicos.

5 Son tintes adecuados, por ejemplo, todos los que se pueden usar para la tinción transparente, semitransparente o no transparente de polímeros, en particular aquellos que son adecuados para la tinción de copolímeros de estireno, seleccionados de colorantes, pigmentos y pigmentos de efecto especial.

10 Como agentes retardantes de la llama adecuados se pueden usar, por ejemplo, los compuestos conocidos por el experto que contienen halógeno o que contienen fósforo, hidróxido de magnesio así como otros compuestos habituales o sus mezclas.

15 Son antioxidantes adecuados, por ejemplo, antioxidantes fenólicos de un anillo o varios anillos impedidos estéricamente que están sustituidos de distinto modo y también pueden estar enlazados a través de sustituyentes. A esto pertenecen además de compuestos monoméricos también oligoméricos que pueden estar compuestos por varios cuerpos de base fenólicos. Además se consideran hidroquinonas y análogos de hidroquinona, compuestos sustituidos, así mismo antioxidantes a base de tocoferoles y sus derivados. También se pueden usar mezclas de distintos antioxidantes. En principio se pueden emplear todos los compuestos disponibles en el mercado o adecuados para copolímeros de estireno, por ejemplo, Irganox[®]. Junto con los antioxidantes fenólicos que se han mencionado a modo de ejemplo previamente se pueden usar también los denominados co-estabilizantes, en particular co-estabilizantes que contienen fósforo o azufre. Tales co-estabilizantes que contienen P o S son conocidos por el experto. Son termoestabilizantes (antioxidantes) preferentes tiofenoles sustituidos, por ejemplo, 4,4'-tio-bis-(6-t-butil-metil-fenol).

25 Son estabilizantes adecuados contra la acción de la luz, por ejemplo, distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas. Como agentes de matizado se consideran tanto sustancias inorgánicas tales como talco, bolas de vidrio o carbonatos de metal (tales como, por ejemplo MgCO₃, CaCO₃) como partículas de polímero, en particular partículas esféricas con diámetros d₅₀ (medio en peso) por encima de 1 mm, a base de, por ejemplo, metilmetacrilato, compuestos de estireno, acrilonitrilo o sus mezclas. Además se pueden usar también polímeros que contienen introducidos mediante polimerización monómeros ácidos y/o básicos.

30 Son agentes antigoteo adecuados, por ejemplo, polímeros de politetrafluoroetileno (Teflón) y poliestireno de peso molecular ultra alto (masa molar M_w por encima de 2000000).

35 Como ejemplos de cargas en forma de fibras o en forma de polvo se mencionan fibras de carbono o vidrio en forma de tejidos de vidrio, esteras de vidrio o mechas de seda de vidrio, vidrio cortado, bolas de vidrio así como bolastonita, de forma particularmente preferente fibras de vidrio. Con el uso de fibras de vidrio, las mismas para una mejor compatibilidad con los componentes de la combinación pueden estar acabadas con una cola y un adhesivo.

40 La inclusión de las fibras de vidrio se puede realizar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como en forma de hebras sin fin (mechas).

45 Como cargas con forma de partículas son adecuadas, por ejemplo, negro de humo, sílice amorfa, carbonato de magnesio (creta), cuarzo en polvo, minerales de mica, mica, bentonitas, talco, feldespatos o en particular silicatos de calcio tales como bolastonita y caolín.

50 Son antiestáticos adecuados, por ejemplo, derivados de amina tales como *N,N*-bis(hidroxilaquil)alquilaminas o -alquilenaminas, polietilenglicol éster, copolímeros de óxido de etilenglicol y óxido de propileno (en particular copolímeros de dos bloques o tres bloques de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno)glicol y mono- y diestearatos de glicerol así como sus mezclas.

55 Son estabilizantes adecuados, por ejemplo fenoles impedidos, pero también vitamina E o compuestos estructurados de forma análoga a esto, al igual que también productos de condensación butilados de *p*-creso y dicitlopentadieno. Son adecuados también estabilizantes HALS (estabilizantes de luz impedidos por amina), benzofenonas, resorcinas, salicilatos, benzotriazoles. Otros compuestos adecuados son, por ejemplo, éster de ácido tiocarboxílico. Se pueden emplear también ésteres de ácido graso C₆-C₂₀ del ácido tiopropiónico, en particular los ésteres de estearilo y ésteres de laurilo. Se pueden usar también ésteres de dilaurilo de ácido tiodipropiónico (dilauriltiodipropionato), ésteres de diestearilo de ácido tiodipropiónico (diesteariltiodipropionato) o sus mezclas. Otros aditivos son, por ejemplo, absorbedores de HALS, tales como bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato o absorbedores UV tales como 2H-benzotriazol-2-il-(4-metifenol). Tales aditivos se usan, habitualmente, en cantidades del 0,01 al 2 % en peso (con respecto a la mezcla total).

65 Son agentes lubricantes y de desmoldeo adecuados ácidos esteáricos, alcohol estearílico, éster de ácido esteárico, ceras de amida (bistearilamida), ceras de poliolefina o en general ácidos grasos mayores, sus derivados y mezclas correspondientes de ácidos grasos con 12 a 30 átomos de carbono. También es particularmente adecuada etilenbis-esteramida (por ejemplo Irgawax, Hersteller Ciba, Suiza). Las cantidades de estos aditivos se encuentran en el intervalo del 0,05 al 5 % en peso.

Se consideran como aditivos también aceites de silicona, isobutileno oligomérico o sustancias similares. Las cantidades habituales, en caso de que se usen, son del 0,001 al 3 % en peso. Se pueden usar también pigmentos, colorantes, iluminadores del color tales como azul ultramarino, ftalocianinas, dióxido de titanio, sulfuros de cadmio, derivados de ácido perilentetracarboxílico. Se usan coadyuvantes de procesamiento y estabilizantes tales como

5 estabilizantes UV, termoestabilizantes (por ejemplo, productos de reacción butilados de *p*-cresol y dicitlopentadieno; Wingstay L; fabricante: Goodyear; o también éster dilaurílico de ácido tiodipropiónico, Irganox, fabricante: Ciba), lubricantes y antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno tales como Pluronic (fabricante: BASF)), en caso de que se empleen, habitualmente en cantidades del 0,01 al 5 % en peso, en relación con la masa de moldeo total.

10 La mezcla de los componentes (A, (B), (C) y dado el caso (D) se puede realizar según cualquier forma discrecional de acuerdo con todos los métodos conocidos. Sin embargo, preferentemente se realiza la mezclas de los componentes mediante mezcla de masa fundida común tal como formación de compuestos, extrusión, amasado o laminado de los componentes, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 180 a 400 °C, aislándose los

15 componentes, en caso necesario, previamente de la solución o dispersión acuosa obtenida durante la polimerización. Los productos obtenidos en dispersión acuosa de la copolimerización por injerto se pueden precipitar, por ejemplo, con sulfato de magnesio. Se pueden deshidratar preferentemente solo en parte y mezclarse como grumos húmedos (por ejemplo con una humedad residual del 1 al 40 %, en particular del 20 al 40 %) con los polímeros de matriz, realizándose entonces durante la mezcla de secado completo de los copolímeros de injerto. El

20 secado de las partículas se puede realizar también con el documento DE-A 19907136.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden procesar hasta dar láminas, cuerpos moldeados o fibras, en particular teñidas, en particular hasta revestimientos de cables, láminas, tubos flexibles,, fibras, perfiles, bandejas para zapatos, suelas de zapatos, piezas de moldeo técnicas, artículos de uso, cuerpos moldeados de

25 cualquier tipo, revestimientos, fuelles, crotales para animales y/o cuerpos moldeados por soplado.

Estas láminas, cuerpos moldeados o fibras se pueden producir según los procedimientos conocidos del procesamiento de materiales termoplásticos a partir de las masas de moldeo de acuerdo con la invención. En particular se puede realizar la producción mediante termoconformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado, soplado de cuerpos huecos, prensado, sinterizado a presión, embutición profunda o sinterizado, preferentemente

30 mediante moldeo por inyección.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan frente a masas de moldeo conocidas, sobre todo a temperaturas bajas, por ejemplo por debajo de 0 °C, preferentemente de manera independiente de la temperatura de procesamiento, una mejor resistencia al impacto, corrosión de rotura de tensión y en particular mejores tenacidades multiaxiales y con tinción, especialmente con colores cubiertos, preferentemente tonos de color oscuros, muestran una menor dispersión luminosa, en particular ningún tipo de efecto arco iris.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

40

Ejemplos

Métodos de medición:

45 A continuación se reproducen los métodos de ensayo empleados para la caracterización de las masas de moldeo:

Resistencia al impacto de probeta entallada de Charpy (a_k) [kJ/m^2]:

La resistencia al impacto de probeta entallada de Charpy (a_k) se determinó en probetas producidas a 250 °C de

50 temperatura de masa según la norma ISO179 1eA a 23 °C.

Dispersión luminosa en forma del efecto arco iris

La determinación del efecto arco iris se realizó mediante valoración de un disco redondo de 60 mm de diámetro y 2

55 mm de espesor producido a 250 °C. El disco se observó a la luz del día con un ángulo de 45 °C por 3 personas de forma independiente y se valoró de acuerdo con el siguiente esquema:

0 = no se puede reconocer ningún tipo de patrón regular

1 = se puede reconocer un primer patrón de tiras ligeramente regular

60 2 = como 1, ligeramente más marcado

3 = se puede reconocer un patrón de arco iris claramente visible y

Sustancias de uso

65 Los componentes, masas de moldeo o ejemplos con la "V" antepuesta no son de acuerdo con la invención y sirven para la comparación.

Como componentes A se emplearon:

5 A-i: un SAN preparado según el procedimiento de polimerización en disolvente del 67 % en peso de estireno y el 33 % en peso de acrilonitrilo con un índice de viscosidad VZ (medido en solución de tolueno al 0,5 % en peso a temperatura ambiente) de 80 ml/g.

Como componentes B se emplearon:

10 B-i: caucho de injerto de éster de acrilato, preparado de acuerdo con el documento EP 450485 B1, página 7, línea 14, con un tamaño de partícula medio de 100 nm.

B-ii: caucho de injerto de éster de acrilato, preparado de acuerdo con el documento DE 3149358 A1, página 15, línea 12, con un tamaño de partícula medio de 220 nm.

15 B-iii: caucho de injerto de éster de acrilato, preparado de acuerdo con el documento EP 450485 B1, página 7, línea 14, con un tamaño de partícula medio de 100 nm, sin embargo con una proporción de S/AN en la envoltura de injerto de 80/20

20 B-iv: caucho de injerto de éster de acrilato, preparado de acuerdo con el documento EP 450485 B1, página 7, línea 14, con un tamaño de partícula medio de 100 nm, sin embargo con una proporción de S/AN en la envoltura de injerto de 70/30

25 C-i: caucho de injerto de éster de acrilato, preparado de acuerdo con el documento EP 450485 B1, página 7, línea 28 con un tamaño de partícula medio de 410 nm.

D-i: negro de carbón, comercializado en el mercado como Black Pearls 880 de la empresa Cabot.

Preparación de las masas de moldeo y cuerpos moldeados:

30 Los componentes (A) - (D) (respectivas partes en peso véanse las Tablas 1 y 2) se homogeneizaron, extruyeron y granularon en una extrusora de dos husillos ZSK30 de la empresa Werner y Pfeleiderer a 250 °C. A partir de los granulados se prepararon probetas y se determinaron las propiedades mencionadas en las Tablas 1 y 2.

Tabla: composición y propiedades de las masas de moldeo (V: para la comparación)									
Ejemplo	V-1	V-2	V-3	V-4	5	6	7	V-8	V-9
A-i [% en peso]	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5
B-i [% en peso]		40		35	30	25	20	15	10
B-ii [% en peso]			40						
B-iii [% en peso]									
B-iv [% en peso]									
C-i [% en peso]	40			5	10	15	20	25	30
D-i. [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades ak (kJ/m ²)	21	6	24	44	56	59	62	60	57
Efecto arco iris	3	0	0	0	0	0	0	1	1
MVR (220/10) en MI/10 min	4,1	2,2	4,1	2,3	2,9	2,2	2,9	3,3	3,2
*cuanto menor, mejor es el aspecto óptico. Escala: 3: intenso, 2: medio, 1: débil, 0: muy débil **no determinable ya que la fluidez es demasiado reducida									

35 A-i S/AN 67/33 con VZ 80

B-i caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l.14 con 100 nm

B-ii caucho de injerto de éster de acrilato según el documento DE 3149358 A1, pág.15, l. 121, pág.7, Z. 14 con 220 nm

40 B-iii caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 14 con 100 nm, S/AN 80/20

B-iv caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 14 con 100 nm, S/AN 70/30

C-i caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 28 con 410 nm

ES 2 468 823 T3

D-i negro de carbón, comercializado en el mercado como Black Pearls 880 de la empresa Cabot

Tabla: composición y propiedades de las masas de moldeo (V: para la comparación)										
Ejemplo	10	11	12	V-13	V-14	V-15	V-16	V-17	V-18	V-19
A-i [% en peso]	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5	59,5
B-i [% en peso]										
B-ii [% en peso]	30	25	20	15						
B-iii [% en peso]					30	25	20			
B-iv [% en peso]								30	25	20
C-i [% en peso]	10	15	20	25	10	15	20	10	15	20
D-i. [% en peso]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades ak (kJ/m ²)	38	31	29	31	23	21	21	22	42	50
Efecto arco iris	0	0	0-1	0-1	0	0-1	0-1	0	0-1	0-1
MVR (220/10) en MI/10 min	4,2	4	4,3	3,9	4,1	4,8	5	nb**	nb**	2,1
*cuanto menor, mejor es el aspecto óptico. Escala: 3: intenso, 2: medio, 1: débil, 0: muy débil **no determinable ya que la fluidez es demasiado reducida										

- A-i S/AN 67/33 con VZ 80
- 5 B-i caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l.14 con 100 nm
B-ii caucho de injerto de éster de acrilato según el documento DE 3149358 A1, pág.15, l. 121, pág.7, Z. 14 con 220 nm
B-iii caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 14 con 100 nm, S/AN 80/20
- 10 B-iv caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 14 con 100 nm, S/AN 70/30
C-i caucho de injerto de éster de acrilato según el documento EP 450485 B1, pág. 7, l. 28 con 410 nm
D-i negro de carbón, comercializado en el mercado como Black Pearls 880 de la empresa Cabot
- 15 Los ejemplos demuestran que las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan frente a las bases de moldeo conocidas una mejor resistencia al impacto y con coloración, especialmente con colores apagados, preferentemente tonos de color oscuros, muestran una menor dispersión luminosa, en particular ningún tipo de efecto arco iris.

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo que comprende

- 5 (A) del 50 al 70 % en peso de un copolímero que contiene como constituyentes de base al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en cantidades de al menos el 30 % en peso, con respecto al peso total del componente (A), y al menos un monómero de vinilo aromático como componente (A),
 10 (B) del 20 al 30 % en peso de un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 100 a 280 nm, que contiene una base de injerto b1, compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado, y al menos una envuelta de injerto b2, compuesta por al menos un monómero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado como componente (B),
 15 (C) del 10 al 20 % en peso de un caucho de injerto con un tamaño de partícula medio de 410 a 1000 nm, que contiene una base de injerto c1, compuesta por al menos un éster de ácido monocarboxílico α,β -insaturado y al menos una envuelta de injerto c2 compuesta por al menos un polímero de vinilo aromático y al menos un nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado como componente (C) y
 (D) del 0 al 10 % en peso de aditivos como componente (D),

ascendiendo la suma de las cantidades de los componentes (A), (B), (C) y (D) al 100 % en peso,

caracterizada por que

- 20 la proporción en peso del componente (B) con respecto al componente (C) se encuentra en el intervalo de 3:1 a 1:1 y
por que el contenido del nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado en el componente (B) en porcentaje en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto b2 y en el componente (C) en porcentaje en peso con respecto al peso total de la envuelta de injerto c2 se encuentran respectivamente del 5 al 10 % de punto por debajo
 25 del contenido en nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado del componente (A) en porcentaje en peso con respecto al peso total del componente (A).

2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el tamaño de partícula de los cauchos de injerto, promediado a lo largo de todos los cauchos de injerto (B) y (C) se encuentra en el intervalo de 280 a 320 nm.

30

3. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** el componente (A) contiene como nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado acrilonitrilo y como monómero de vinilo aromático estireno y/o α -metilestireno.

35

4. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** en los componentes (B) y (C) el éster del ácido monocarboxílico α,β -insaturado es un éster alquílico de ácido acrílico o ácido metacrílico derivado de un alcohol con 1 a 8 átomos de carbono.

40 5. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** en los componentes (B) y (C) el monómero de vinilo aromático es estireno.

6. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** en los componentes (B) y (C) el nitrilo de ácido monocarboxílico α,β -insaturado es acrilonitrilo.

45

7. Procedimiento para la producción de masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los componentes (A), (B), (C) y, en caso de que esté presente (D), se mezclan en masa fundida.

50 8. Uso de masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de láminas, cuerpos moldeados o fibras.

9. Láminas, cuerpos moldeados o fibras que comprenden masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.