

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 858**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 5/1539 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10771472 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2496637**

54 Título: **Composiciones termoplásticas con fluidez mejorada**

30 Prioridad:

03.11.2009 EP 09174900

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

23.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEHLER, CHRISTOF;
MINKWITZ, ROLF;
SCHADE, CHRISTIAN;
CHAROENSIRISOMBOON, PIYADA;
NIESSNER, NORBERT y
SHON, KYUNG HO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 554 858 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones termoplásticas con fluidez mejorada

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen

(i) al menos un material de moldeo que contiene los componentes A y B como componente (I), donde significan

A) un copolímero de injerto como componente A, que comprende

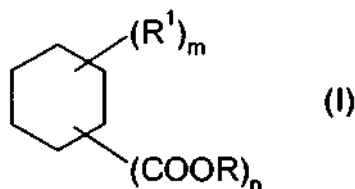
- 10 a1) del 30 al 90 % en peso, con respecto al componente A, de una base de injerto que se puede obtener mediante reacción de
 a1.1) del 50 al 100 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos un dieno conjugado, y
 15 a1.2) del 0 al 50 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, y
 a2) del 10 al 70 % en peso, con respecto al componente A, de soporte de injerto que se puede obtener mediante reacción de
 a2.1) del 60 al 95 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,
 20 a2.2) del 5 al 40 % en peso, con respecto al componente a2, de acrilonitrilo y
 a2.3) del 0 al 35 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado

en presencia de la base de injerto a1, y

25 B) un copolímero termoplástico como componente B que se puede obtener mediante reacción de

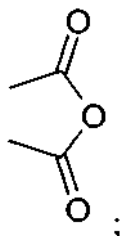
- b1) del 60 al 100 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,
 b2) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de acrilonitrilo, y
 30 b3) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado;

(ii) al menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I); como componente (II)



35 donde

- R¹ representa alquilo C₁-C₁₀ o cicloalquilo C₃-C₈,
 m representa 0, 1, 2 o 3,
 n representa 2, 3 o 4, y
 40 R representa hidrógeno o alquilo C₁-C₃₀; o el grupo -(COOR)_n forma un anhídrido de fórmula



(iii) opcionalmente uno o varios polímeros adicionales como componente (III);

45 (iv) opcionalmente uno o varios aditivos como componente (IV); y

(v) opcionalmente uno o varios materiales de relleno y/o refuerzo como componente (V),

50 a un procedimiento para la producción de la composición de acuerdo con la invención, al uso de la composición de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos moldeados, láminas, espumas o fibras y cuerpos moldeados, láminas, espumas o fibras que contienen la composición de acuerdo con la invención.

En el estado de la técnica se conocen numerosas composiciones a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o aquellas con un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno modificado para resistencia a los choques (ABS) con un caucho de butadieno y se describen para diferentes fines de aplicación.

- 5 Por ejemplo se divulgan en el documento DE 20 2007 016 189 U1 mezclas de ABS, un ftalato con un componente alifático de alcohol y por lo menos otro copolímero, que presentan propiedades de procesamiento mejoradas con vistas a la viscosidad y la resistencia al choque. No se dan datos con más detalle de ABS, especialmente de su contenido en caucho.
- 10 El documento WO 00/78853 A1 describe el uso de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y sus derivados como plastificantes en plásticos, prefiriéndose estos ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y sus derivados frente a los ftalatos desde el punto de vista toxicológico. En este documento no se va a entrar en más detalle sobre los plásticos en sí mismos.
- 15 La solicitud de patente europea 08165358.6 (número de registro) describe composiciones a base de copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), ABS o SAN, que al menos contienen un derivado ciclohexanopolicarboxílico y al menos una cera, y que pueden procesarse con la mínima inversión posible en energía. El contenido de injerto de caucho es, según dice este documento, del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 70 % en peso, de manera especialmente preferida del 25 al 60 % en peso, con respecto al peso total de caucho de injerto y
- 20 copolímero termoplástico. En los ejemplos divulgados en este documento se utiliza ASA.

Las composiciones descritas en el estado de la técnica son apropiadas, entre otras cosas, para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo en el procedimiento de fundición inyectada. A este respecto es deseable especialmente en la producción de piezas moldeadas de paredes finas y/o de gran superficie utilizar materiales de

25 moldeo muy fluidos debiendo presentar las piezas moldeadas obtenidas por regla general una estabilidad mecánica lo más alta posible y una alta tenacidad. Tampoco deben migrar aditivos en la superficie de la pieza moldeada durante o después de la producción de las piezas moldeadas.

La presente invención se basaba por lo tanto en el objetivo de proporcionar composiciones a base de copolímeros de estireno y plastificantes toxicológicamente inocuos, que frente a los materiales de moldeo descritos en el estado

30 de la técnica presentan una fluidez mejorada en la producción de cuerpos moldeados, poseen propiedades mecánicas buenas o mejoradas y/o en las que tampoco a alta temperatura hay una migración del plastificante en la superficie de las piezas moldeadas correspondientes.

35 Este objetivo se resuelve mediante las composiciones mencionadas anteriormente, siendo esencial para la invención, que el componente (I) comprenda del 11 al 19,9 % en peso del componente A y del 80,1 al 89 % en peso del componente B, estando referidos los % en peso respectivamente a la suma de los componentes A y B y dando como resultado conjuntamente el 100 % en peso.

40 Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen los porcentajes de cantidades especialmente seleccionadas de los componentes A y B así como componente II presentan, frente a los materiales de moldeo comparables descritos en el estado de la técnica, una fluidez mejorada en la producción de cuerpos moldeados, propiedades mecánicas buenas o mejoradas y/o ninguna migración del plastificante en las superficie de las piezas

45 moldeadas correspondientes, tampoco a temperatura elevada.

La invención se explica en detalle a continuación.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen en general

- 50 (i) del 95 al 99,99 % en peso, preferentemente del 96 al 99,9 % en peso, de manera especialmente preferida del 97 al 99,5 % en peso del componente (I); y
- (ii) del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 4 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,5 al 3 % en peso del componente (II); refiriéndose los porcentajes en peso al peso total de los componentes I y II y dando como resultado conjuntamente el 100 % en peso; y
- 55 (iii) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,05 al 15 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (III);
- (iv) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,05 al 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (IV); y
- 60 (v) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,05 al 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (V).

Componente (I)

65 El componente (I) contenido en las composiciones de acuerdo con la invención comprende los componentes A y B, donde significan

A) un copolímero de injerto como componente A, que comprende

a1) del 30 al 90 % en peso, con respecto al componente A, de una base de injerto que se puede obtener mediante reacción de

a1.1) del 50 al 100 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos un dieno conjugado, y

a1.2) del 0 al 50 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos un otro monómero monoetilénicamente insaturado, y

a2) del 10 al 70 % en peso, con respecto al componente A, de un soporte de injerto que se puede obtener mediante reacción de

a2.1) del 60 al 95 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,

a2.2) del 5 al 40 % en peso, con respecto al componente a2, de acrilonitrilo y

a2.3) del 0 al 35 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado

en presencia de la base de injerto a1, y

B) un copolímero termoplástico como componente B que se puede obtener mediante reacción de

b1) del 60 al 100 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,

b2) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de acrilonitrilo, y

b3) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado;

siendo esencial para la invención que el componente (I) comprenda del 11 al 19,9 % en peso del componente A y del 80,1 al 89 % en peso del componente B, estando referidos estos % en peso respectivamente a la suma de los componentes A y B y dando como resultado conjuntamente el 100 % en peso.

El componente (I) contiene

del 11 al 19,9 % en peso, preferentemente del 15 al 19,5 % en peso, de manera especialmente preferida del 17 al 19,3 % en peso, del componente A y

del 80,1 al 89 % en peso, preferentemente del 80,5 al 85 % en peso, de manera especialmente preferida del 80,7 al 83 % en peso, del componente B,

estando referidos los % en peso respectivamente a la suma de los componentes A y B y dando como resultado conjuntamente el 100 % en peso.

Con la expresión ácido (met)acrílico o (met)acrilato usada de aquí en adelante se entiende en el sentido de la presente solicitud ácido acrílico y/o ácido metacrílico, o acrilato o metacrilato.

El copolímero de injerto A comprende

como base de injerto del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 80 % en peso, de manera especialmente preferida del 45 al 70 % en peso del componente a1, y

como soporte de injerto (cubierta de injerto) del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, de manera especialmente preferida del 30 al 55 % en peso del componente a2

(los % en peso están referidos, respectivamente, al peso del componente A y conjuntamente dan como resultado el 100 % en peso).

La base de injerto a1 se puede obtener mediante reacción de

del 50 al 100 % en peso, preferentemente del 70 al 100 % en peso, de manera especialmente preferida del 85 al 100 % en peso del componente a1.1, y

del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 30 % en peso, de manera especialmente preferida del 0 al 15 % en peso del componente a1.2 (los % en peso están referidos, respectivamente, al peso del componente a1 y dan como resultado conjuntamente el 100 % en peso).

El soporte de injerto a2 se puede obtener mediante reacción de

del 60 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferida del 70 al 75 % en peso del componente a2.1,

del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferida del 25 al 30 % en peso del componente a2.2, y

del 0 al 35 % en peso, preferentemente del 0 al 15 % en peso, de manera especialmente preferida del 0 al 5 % en peso del componente a2.3 (los % en peso están referidos respectivamente al peso del componente a2 y dan como resultado conjuntamente el 100 % en peso), en presencia de la base de injerto a1.

El copolímero termoplástico B se puede obtener mediante reacción del 60 al 100 % en peso, preferentemente del 60

al 85 % en peso, de manera especialmente preferida del 65 al 82 % en peso del componente b1, del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso, de manera especialmente preferida del 18 al 35 % en peso del componente b.2, y del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 25 % en peso, de manera especialmente preferida del 0 al 17 % en peso del componente b.3 (los % en peso están referidos respectivamente al peso del componente B y dan como resultado conjuntamente el 100 % en peso).

Como componente a1.1 se pueden utilizar de acuerdo con la invención uno o varios dienos conjugados.

Los dienos conjugados utilizados como componentes a1.1 preferidos son butadieno, isopreno, cloropreno o sus mezclas. Preferentemente se utilizan 1,3-butadieno o isopreno o sus mezclas, de manera especialmente preferida 1,3-butadieno.

Como otros monómeros monoetilénicamente insaturados a1.2 pueden, por ejemplo, utilizarse:

monómeros vinilaromáticos como estireno o derivados de estireno tales como alquilestireno C₁ a C₈, por ejemplo α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo; además también los ésteres de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo; maleinimidias N-sustituidas tales como N-metil-, N-fenil-, y N-ciclohexilmaleinimidias; ácido acrílico; ácido metacrílico; además ácidos dicarboxílicos tal como ácido maleico; monómeros con grupos funcionales de nitrógeno tales como etilacrilato de dimetilamino, etilacrilato de dietilamino; vinilimidazol, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilcarbazol, vinilnililina; ésteres alifáticos, aromáticos y arilalifáticos del ácido acrílico y ácido metacrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de 2-fenoxietilo; éteres insaturados tales como vinilmetiléter; así como mezclas de dos o más de estos monómeros. Monómeros a1.3 preferidos son estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, acrilato o metacrilato de glicidilo, o mezclas de los mismos, especialmente estireno.

En otra forma de realización preferida se produce una base de injerto a partir de, con respecto a a1),

a1.1) el 100 % en peso de butadieno
o
a1.1) del 70 al 99,9 % en peso, preferentemente del 90 al 99 % en peso de butadieno, y
a1.2) del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso de estireno.

Como componente a2.1 se utiliza en general estireno, α -metilestireno o una mezcla de estos compuestos, se prefiere el estireno.

El componente a.2.2 es acrilonitrilo.

Como componente a2.3 se pueden utilizar en principio todos los monómeros insaturados diferentes de los componentes a2.1 y a2.2. Compuestos apropiados son por ejemplo los monómeros monoetilénicamente insaturados ya citados como componente a1.2 (excepto estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo), prefiriéndose metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de glicidilo.

Como componente b1 se utiliza en general estireno, α -metilestireno o una mezcla de estos compuestos, se prefiere estireno.

El componente b2 es acrilonitrilo.

Como componente b3 son apropiados los monómeros insaturados ya citados como componente a2.3.

Componentes B preferidos son poliestireno, SAN, poli- α -metilestireno-acrilonitrilo o sus mezclas.

En caso del componente A se trata de un copolímero de injerto que comprende una base de injerto a1 y al menos un soporte de injerto a2. El copolímero de injerto A puede presentar una constitución más o menos perfectamente marcada de núcleo-corteza (la base de injerto a1 representa el núcleo, el soporte de injerto a2 la corteza), es sin embargo, también posible que el soporte de injerto a2 encierre o cubra la base de injerto a1 solo de forma incompleta o que, sin embargo, también el soporte de injerto a2 atraviese la base de injerto a1 total o parcialmente.

La base de injerto a1 puede, en una forma de realización de la invención contener un así llamado, núcleo, que puede estar formado de un polímero de caucho elástico blando o un polímero duro; en las formas de realización en las que la base de injerto a1 contiene un núcleo, se forma el núcleo preferentemente a partir de un polímero duro, especialmente poliestireno o un copolímero de estireno. Tales núcleos de injerto y su producción son conocidos por el experto en la materia y se describen por ejemplo en los documentos EP-A 535456 y EP-A 534212.

Por supuesto, también es posible utilizar dos o más bases de injerto a1, que se diferencian entre sí, por ejemplo, en

su composición o el tamaño de sus partículas. Tales mezclas de diferentes bases de injerto pueden producirse de acuerdo con los procedimientos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo al preparar dos o más látex de caucho separadamente y mezclar las dispersiones correspondientes, al precipitar a partir de las correspondientes dispersiones separadamente los cauchos húmedos y, por ejemplo, mezclarlos en una extrusora o procesar completamente las correspondientes dispersiones separadamente y mezclar a continuación las bases de injerto obtenidas.

El copolímero de injerto A puede presentar entre la base de injerto a1 y el soporte de injerto a2 uno o varios soportes de injerto más, o cubiertas o cortezas, por ejemplo con otras composiciones de monómero, preferentemente el copolímero de injerto A presenta, sin embargo, además del soporte de injerto a2 ningún otro soporte de injerto, respectivamente cubiertas o cortezas.

El polímero de la base de injerto a1 tiene habitualmente una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, preferentemente una temperatura de transición vítrea por debajo de -20 °C, especialmente por debajo de -30 °C. Un polímero de los monómeros que forman el soporte de injerto a2 posee habitualmente una temperatura de transición vítrea de más de 30 °C, especialmente más de 50 °C (respectivamente, obtenidas según la norma DIN 53765).

Los copolímeros de injerto A tienen habitualmente un tamaño medio de partícula d_{50} de 50 - 1200 nm, preferentemente de 50 - 1000 nm y de manera especialmente preferida de 50 - 850 nm. Estos tamaños de partícula pueden conseguirse cuando se utilizan como base de injerto a1 tamaños de partícula de 50 - 1000 nm, preferentemente de 50 - 700 nm y de manera especialmente preferida de 50 - 600 nm. De acuerdo con una forma de realización de la invención la distribución del tamaño de partícula es monomodal.

De acuerdo con otra forma de realización de acuerdo con la invención la distribución del tamaño de partícula del componente A es bimodal, presentando el 60 - 90 % en peso un tamaño medio de partícula de 50 - 200 nm y el 10 - 40 % en peso un tamaño medio de partícula de 200 - 850 nm, con respecto al peso total del componente A.

Como tamaño medio de partícula o distribución del tamaño de partícula se indican los tamaños determinados a partir de la distribución integral de masas. En estos y los otros tamaños de partícula citados en el marco de la presente invención se trata en todos los casos del peso medio de los tamaños de partícula, tal como se determinaron mediante una ultracentrífuga analítica, correspondiente al método de W. Scholtan y H. Lange, *Kolloid-Z. y Z-Polymer* 250 (1972), páginas 782 - 796.

La producción del componente (I) comprende al menos las siguientes etapas de procedimiento:

La producción de la base de injerto a1 puede tener lugar mediante polimerización en emulsión, disolución, masa o suspensión de los componentes a1.1 y a1.2, - aplicación de un soporte de injerto a2 mediante polimerización de los componentes a2.1, a2.2 y a2.3 en presencia de la base de injerto a1, y mezclado en fundido del copolímero de injerto A con un copolímero B termoplástico producido separadamente.

Estas etapas de procedimiento así como las otras opcionales, descritas en lo sucesivo pueden llevarse a cabo de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la materia y/o descritos en la bibliografía.

Los copolímeros de injerto A pueden prepararse mediante polimerización de injerto de los componentes a2.1, opcionalmente, a2.2 y opcionalmente, a2.3 sobre al menos una de las bases de injerto a1 expuestas anteriormente.

Procedimientos de producción apropiados para los copolímeros de injerto A son la polimerización en emulsión, disolución, masa o suspensión. Preferentemente se producen los copolímeros de injerto A mediante polimerización en emulsión por radicales en presencia de látex del componente a1 a temperaturas de 20 °C - 90 °C con utilización de iniciadores solubles en agua o solubles en aceite como peroxodisulfato o peróxido de benzoílo, o con ayuda de iniciadores redox. Los iniciadores redox son apropiados también para la polimerización por debajo de 20 °C.

Procedimientos de polimerización apropiados están descritos, por ejemplo, en los documentos WO 02/10222, DE-A 28 26 925, 31 49 358 y en el documento DE-C 12 60 135.

La constitución de los soportes de injerto tiene lugar preferentemente en un procedimiento de polimerización en emulsión, tal como está descrito en los documentos DE-A 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 1 18. El ajuste definido de los tamaños de partícula de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente de acuerdo con los procedimientos que están descritos en los documentos DE-C 12 60 135 y DE-A 28 26 925, o *Applied Polymer Science*, tomo 9 (1965), página 2929. La utilización de polímeros con diferentes tamaños de partícula se conoce, por ejemplo, de los documentos DE-A 28 26 925 y US-A 5 196 480.

Análogamente al procedimiento descrito en el documento DE-C 12 60 135 se producirá a continuación la base de injerto a1, al polimerizar el o los dienos a1.1 utilizados de acuerdo con una forma de realización de la invención, opcionalmente, conjuntamente con los otros monómeros monoetilénicamente insaturados a1.2, en emulsión acuosa de una manera conocida a temperaturas entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 50 y 90 °C. Pueden utilizarse los

emulsionantes habituales, como por ejemplo sales alcalinas de ácidos alquilsulfónicos o alquilarilsulfónicos, alquilsulfatos, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono o jabones de resina. Preferentemente se utilizan las sales sódicas de sulfonatos de alquilo o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono. De acuerdo con una forma de realización se utilizan los emulsionantes en cantidades del 0,5 - 5 % en peso, especialmente del 0,7 - 2 % en peso, con respecto a los monómeros utilizados en la producción de la base de injerto a1. En general se trabaja con una relación en peso de agua a monómeros de 4 : 1 a 0,6 : 1. Como iniciadores de polimerización sirven especialmente los persulfatos habituales, tal como por ejemplo persulfato de potasio. Pueden llegar a utilizarse, sin embargo, sistemas redox. Los iniciadores se utilizan en general en cantidades del 0,1 - 1 % en peso, con respecto a los monómeros utilizados en la producción de la base de injerto a1. Como otros auxiliares de polimerización pueden utilizarse durante la polimerización las sustancias tampón habituales, a través de las cuales se ajustan valores de pH de preferentemente 6 - 9, tales como carbonato de sodio y pirofosfato de sodio, así como del 0 - 3 % en peso de un regulador de peso molecular, como mercaptano, terpinol, o α -metilestireno dimérico.

Las condiciones exactas de polimerización, especialmente el tipo, la dosificación y la cantidad del emulsionante, se determinan individualmente dentro de los intervalos indicados anteriormente de tal manera que el látex obtenido del polímero de dieno a1 posea un valor d_{50} en el intervalo de aproximadamente 50 - 1000 nm, preferentemente 50 - 700 nm, de manera especialmente preferida en el intervalo de 50 - 600 nm. La distribución del tamaño de partícula del látex debe ser a este respecto preferentemente estrecha.

Para la producción del polímero de injerto A en una siguiente etapa en presencia del látex del polímero de dieno a1 así obtenido se polimeriza entonces de acuerdo con una forma de realización de la invención una mezcla de monómeros del componente a2.1, preferentemente estireno, componente a2.2, acrilonitrilo, y opcionalmente, componente a2.3. A este respecto pueden añadirse los monómeros a2.1, a2.2 y opcionalmente, a2.3 individualmente o en mezcla entre sí. Por ejemplo se puede injertar después solo estireno y después una mezcla de estireno y acrilonitrilo. Es ventajoso llevar a cabo esta copolimerización por injerto sobre el polímero de dieno que sirve como base de injerto de nuevo en emulsión acuosa en las condiciones habituales anteriormente descritas. La copolimerización por injerto puede tener lugar a tal fin con el mismo sistema que la polimerización en emulsión para la producción de la base de injerto a1, pudiendo añadirse, en caso necesario, más emulsionante e iniciador. La mezcla de monómeros que se injerta de acuerdo con una forma de realización de la invención puede añadirse a la mezcla de reacción en una vez, gradualmente en varias etapas, por ejemplo para la constitución de varios soportes de injerto, o preferentemente de forma continua durante la polimerización. El control del rendimiento de injerto en la copolimerización por injerto y con ello del grado de injerto del polímero de injerto A terminado es algo conocido para el experto en la materia y puede tener lugar, por ejemplo, entre otras cosas, mediante la velocidad de dosificación de los monómeros o mediante adición de regulador (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), página 329 y siguientes). En la copolimerización por injerto por emulsión de acuerdo con la invención se forman, en general aproximadamente el 5 - 15 % en peso, con respecto al copolímero de injerto, de copolímero libre, sin injertar, de los componentes a2.1, a2.2 y opcionalmente, a2.3. El contenido del copolímero de injerto A en el producto de polimerización obtenido en la copolimerización por injerto, puede proporcionarse, por ejemplo de acuerdo con el método descrito en el documento US-A 2004/0006178.

En otras formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar la producción de la base de injerto a1 en presencia de partículas de siembra y/o puede llevarse a cabo después de la producción de la base de injerto a1 y antes de la aplicación del soporte de injerto a2 una etapa de aglomeración. Ambas opciones de procedimiento son conocidas por el experto en la materia y/o descritas en la bibliografía, y se seleccionan, por ejemplo, para ajustar de forma dirigida los tamaños de partícula y distribuciones por tamaños de partícula.

Las partículas de siembra tienen por regla general un tamaño de partículas d_{50} de 10 a 200 nm, preferentemente de 10 a 180 nm, de manera especialmente preferida de 10 a 160 nm. Se prefiere utilizar las partículas de siembra que tienen una amplitud reducida de la distribución del tamaño de partícula. Entre ellas se prefieren especialmente partículas de siembra que tienen una distribución del tamaño de partícula monomodal.

Las partículas de siembra pueden estar constituidas fundamentalmente a partir de monómeros que forman polímeros de caucho elásticos, por ejemplo, 1,3-butadieno, o estar constituidos por un polímero cuya temperatura de transición vítrea es de más de 0 °C, preferentemente más de 25 °C.

La producción de las partículas de siembra de este tipo es conocida por el experto en la materia o puede tener lugar de acuerdo con métodos conocidos. Preferentemente se obtienen las partículas de siembra mediante un procedimiento de polimerización heterogéneo formador de partículas, preferentemente mediante polimerización en emulsión. Las partículas de siembra se preparan de acuerdo con la invención, siendo posible fabricar seguidamente las partículas de siembra de forma separada, darles acabado y entonces aplicarlas. Es, sin embargo, también posible, producir las partículas de siembra y añadirles después sin acabado previo la mezcla de monómeros de a1.1 y opcionalmente, a1.3.

Los procedimientos para la aglomeración parcial o completa de la base de injerto a1 son conocidos por el experto en la materia o la aglomeración puede hacerse de acuerdo con el método conocido por el experto en la materia (véase

por ejemplo, Keppler et al. Angew. Makromol. Chemie, 2, 1968 n.º 20, páginas 1-25). El método de aglomeración no está limitado, en principio. Así, pueden utilizarse procedimientos físicos, tales como procedimientos de aglomeración por congelación o presión. Pueden utilizarse también métodos químicos para aglomerar la base de injerto. Entre estos últimos se cuentan la adición de electrolitos o de ácidos inorgánicos u orgánicos. Preferentemente se hace la aglomeración mediante un polímero de aglomeración. Como tales se pueden nombrar, por ejemplo, polímeros de óxido de polietileno, éteres de polivinilo o alcoholes polivinílicos.

Entre los polímeros de aglomeración apropiados figuran por lo demás copolímeros que contienen acrilato de alquilo C1 a C12 o metacrilatos de alquilo C1 a C12 y comonómeros polares como acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, n-butylacrilamida, amida del ácido maleico o ácido (met)acrílico. Junto a estos monómeros estos copolímeros pueden estar constituidos por otros monómeros, entre ellos, dienos como el butadieno o isopreno.

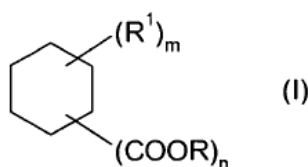
Los polímeros de aglomeración pueden presentar una constitución en varias etapas y por ejemplo: tener una constitución de núcleo/corteza. Como núcleo se contemplan, por ejemplo, poli(acrilatos) tales como polietilacrilato y como corteza partículas a base de (met)acrilatos y los comonómeros polares citados. Un polímero de aglomeración especialmente preferido es un copolímero del 92 al 99 % en peso de etilacrilato o metacrilato y del 1 al 8 % en peso de (met)acrilamida y/o ácidos (met)acrílicos. Los polímeros de aglomeración se aplican por regla general en forma de una dispersión. En la aglomeración se utilizan, por regla general, de 0,1 a 5, preferentemente de 0,5 a 3 partes en peso del polímero de aglomeración sobre 100 partes en peso de la base de injerto.

Los copolímeros de injerto A de acuerdo con la invención pueden seguir utilizándose como se originan en la mezcla de reacción, por ejemplo como emulsión o dispersión de látex. Alternativamente y como se prefiere para la mayoría de las aplicaciones, puede dárseles un acabado en otra etapa. Las medidas para el acabado son conocidas para el experto en la materia. Entre ello se cuenta, por ejemplo, que los copolímeros de injerto A se aíslan de la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante secado por pulverización, cizallamiento o por precipitación con ácidos fuertes o mediante medios de nucleación como compuestos inorgánicos, por ejemplo, sulfato de magnesio. A los copolímeros de injerto A presentes en la mezcla de reacción se les puede, sin embargo, dar un acabado al deshidratarlos total o parcialmente. Igualmente, es posible hacer el acabado mediante una combinación de las medidas mencionadas.

Los copolímeros B termoplásticos pueden sintetizarse de acuerdo con un procedimiento conocido, tal como polimerización de sustancia, disolución o emulsión, preferentemente mediante polimerización en disolución (véase el documento GB-A 14 72 195). Se prefieren a este respecto copolímeros B con masas molares M_w de 60.000 a 300.000 g/mol, determinadas mediante dispersión óptica en dimetilformamida. En una forma de realización preferida de la invención el componente B se aísla después de la producción de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto en la materia y preferentemente, se procesa en forma de granulado.

Componente (II)

Las composiciones de acuerdo con la invención presentan como componente (II) al menos un derivado del ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I):



donde

R^1 representa alquilo C_1-C_{10} o cicloalquilo C_3-C_8 ,

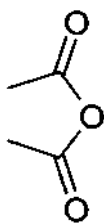
m representa 0, 1, 2 o 3,

n representa 2, 3 o 4, y

R representa hidrógeno o alquilo C_1-C_{30} , preferentemente alquilo C_1-C_{20} , de manera especialmente preferida alquilo C_1-C_{18} , de manera muy especialmente preferida alquilo C_1-C_{13} , especialmente alquilo C_8-C_{13} , representando al menos un resto R alquilo C_1-C_{30} , preferentemente alquilo C_1-C_{20} , de manera especialmente preferida alquilo C_1-C_{18} , de manera muy especialmente preferida alquilo C_1-C_{13} , especialmente alquilo C_8-C_{13} ;

o

el grupo $(COOR)_n$ forma un anhídrido de fórmula



En el caso de los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico contenidos de acuerdo con la invención se trata especialmente de mono-, di-, tri-, tetraésteres y anhídridos de los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos.

5 Preferentemente todos los grupos ácido carboxílico están esterificados, es decir R significa preferentemente alquilo C_1-C_{30} . El resto alquilo C_1-C_{30} puede ser lineal, ramificado o - en el caso de un resto alquilo ser cíclico con 3 a 30 átomos de carbono -. El resto alquilo C_1-C_{30} puede estar, por lo demás, por ejemplo, sustituido con grupos alcoxi C_1-C_{10} . De manera especialmente preferida se trata en el resto alquilo C_1-C_{30} de un resto alquilo lineal o ramificado, que comprende 1 a 30, preferentemente 1 a 20, de manera especialmente preferida 1 a 18, de manera muy
10 especialmente preferida 1 a 13, especialmente 8 a 13 átomos de carbono.

En el caso del resto alquilo C_1-C_{30} , preferentemente C_1-C_{20} , de manera especialmente preferida C_1-C_{18} , de manera muy especialmente preferida C_1-C_{13} , especialmente resto alquilo C_8-C_{13} (El resto R en el derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I)) puede tratarse por lo demás de mezclas de diferentes restos alquilo, que se diferencian en el número de átomos de carbono y/o en su grado de ramificación. Por ejemplo se trata en los
15 restos iso-nonilo, iso-decilo, iso-undecilo, iso-dodecilo y iso-tridecilo posteriormente mencionados de mezclas de diferentes restos alquilo ramificados, como se conoce por el experto en la materia. Fundamentalmente se trata en este caso, respectivamente, de diferentes derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I), que se diferencian en sus restos alquilo R, por ejemplo, en el número de átomos de carbono y/o grado de ramificación de
20 los restos alquilo. También los n restos R en un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I) pueden ser, en el caso de que sea $n \geq 2$, diferentes (ésteres mixtos) (o iguales).

R es preferentemente alquilo C_1-C_{20} , de manera especialmente preferida alquilo C_1-C_{18} , de manera muy especialmente preferida alquilo C_1-C_{20} , en especial de manera muy especialmente preferida alquilo C_1-C_{18} , más en especial de manera muy especialmente preferida alquilo C_1-C_{13} y en especial alquilo C_8-C_{13} . Ejemplos de grupos alquilo de este tipo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, iso-nonilo, n-decilo, iso-decilo, n-undecilo, iso-undecilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, estearilo, y n-eicosilo. Grupos alquilo R muy especialmente preferidos son 2-etilhexilo, iso-nonilo e iso-decilo.
30

De manera muy especialmente preferida n es 2.

Cuando m es 2 o 3, los restos R^1 pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo C_1-C_{10} o los grupos alquilo C_1-C_{30} pueden ser de cadena lineal o ramificada. Cuando R^1 representa un grupo alquilo, se trata preferentemente de un grupo alquilo C_1-C_8 , de manera especialmente preferida de un grupo alquilo C_1-C_6 . Ejemplos de grupos alquilo de este tipo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etilhexilo.
35

De manera muy especialmente preferida m es 0.

Preferentemente, el al menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en mono- y dialquilésteres de núcleo hidratado del ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido terftálico, mono-, di- y trialquilésteres de núcleo hidratado del ácido trimelítico, del ácido trimesínico y del ácido hemimelítico o mono-, di-, tri- y tetraalquilésteres del ácido pirromelítico, pudiendo ser los grupos alquilo lineales o ramificados y
45 respectivamente, presentar de 1 a 30, preferentemente de 2 a 10, de manera especialmente preferida de 3 a 18 átomos de carbono, y mezclas de dos o más de los mismos.

Derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico apropiados se divulgan, por ejemplo, en el documento WO99/32427.

50 Especialmente preferidos son ésteres alquílicos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ésteres alquílicos del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y ésteres alquílicos del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, es decir n en la fórmula (I) es de manera muy especialmente preferida 2 y los 2 grupos COOR están dispuestos en posición orto, meta o para entre sí. Se citaron anteriormente restos R adecuados.

55 Derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico apropiados son especialmente los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico: divulgados en el documento WO 99/32427, listados de nuevo a continuación:

ésteres mixtos del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C_1 a C_{13} ;

- di(isopentil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con número de registro de Chemical Abstracts (en lo sucesivo: n.º de CAS) 84777-06-0;
- 5 di(isoheptil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de ftalato de di(isoheptilo) con el n.º de CAS 71888-89-6;
- di(isononil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el n.º de CAS 68515-48-0;
- 10 di(isononil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el n.º de CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;
- di(isononil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el N.º CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;
- 15 un éster 1,2-di-C9 del ácido ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(nonilo) con el n.º de CAS 68515-46-8;
- un di(isodecil)éster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isodecilo) con el n.º de CAS 68515-49-1;
- 20 un éster 1,2-di-C7-11 del ácido ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación del correspondiente éster del ácido ftálico con el n.º de CAS 68515-42-4;
- 25 un éster 1,2-di-C7-11 del ácido ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de los ftalatos de di-C7-11 con los siguientes n.º de CAS
- 111 381-89-6,
111 381 90-9,
30 111 381 91-0,
68515-44-6,
68515-45-7 y
3648-20-2;
- 35 un éster 1,2-di-C9-11 del ácido ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di-C9-11 con el n.º de CAS 98515-43-6;
un éster del ácido 1,2-di(isodecil)ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isodecilo), que consiste principalmente en ftalato de di-(2-propilheptilo);
un éster de ácido 1,2-di-C7-9-ciclohexanodicarboxílico, que se puede obtener mediante hidrogenación del correspondiente éster del ácido ftálico que presenta grupos de éster alquilo C7-9 de cadena lineal o ramificada;
- 40 ftalatos correspondientes utilizables, por ejemplo, como productos de partida tienen los siguientes n.º de CAS:
- ftalatos de dialquilo-C7,9 con el n.º de CAS 111 381-89-6;
ftalato de dialquilo-C7 con el n.º de CAS 68515-44-6; y
45 ftalato de dialquilo-C9 con el n.º de CAS 68515-45-7.
- El contenido del documento WO 99/32427 se refiere, entre otras cosas, a estos compuestos que acaban de ser listados y la producción de ácidos bencenopolicarboxílicos con el uso de catalizadores que presentan macroporos especiales.
- 50 Como derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I) son también apropiados productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C10 y C13, tal como están descritos en el documento DE-A 10032580.7.
- 55 Además también pueden valorarse como apropiados en el sentido de la presente invención los productos de hidrogenación del éster del ácido bencenocarboxílico disponible comercialmente con el nombre comercial Jayflex DINP (n.º de CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (n.º de CAS 68515-49-1), Palatinal 9-P, Vestinol 9 (n.º de CAS 28553-12-0), TOTM-I (n.º de CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinal N (n.º de CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (n.º de CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (n.º de CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (n.º de CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (n.º de CAS 85507-79-5), Jayflex DTDIP (n.º de CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (n.º de CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (n.º de CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (n.º de CAS 3648-20-2), Witamol 110 (n.º de CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C8-C10-alquifalato), Unimoll BB (n.º de CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (n.º de CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (n.º de CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (n.º de CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (n.º de CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (n.º de CAS 70693-30-0), Palatinal AH (n.º de CAS 117-81-7), Palatinal 711 (n.º de CAS 68515-42-4), Palatinal 911 (n.º de CAS 68515-43-5), Palatinal 11 (n.º de CAS 3648-20-2), Palatinal Z (n.º de CAS 26761-40-0) y Palatinal DIPP (n.º de CAS 84777-06-0).
- 65

5 Para las composiciones de acuerdo con la invención derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico especialmente apropiados son éster del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, seleccionado del grupo que consiste en éster del ácido 1,2-diisobutilciclohexanodicarboxílico, éster del ácido 1,2-di-(2-etilhexil)-ciclohexanodicarboxílico, éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico y éster del ácido 1,2-diisodecilciclohexanodicarboxílico, de manera muy especialmente preferida son el éster del ácido 1,2-di-(2-etilhexil)ciclohexanodicarboxílico y el éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico y en especial de manera muy especialmente preferida es éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico. Por ejemplo puede tratarse de éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico (di-isononil-ciclohexan-1,2-dicarboxilato), que también puede obtenerse comercialmente con el nombre Hexamoll® DINCH (empresa BASF SE).

10 La producción de los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico tiene lugar preferentemente de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento WO 99/32427. Este procedimiento comprende la hidrogenación de un ácido bencenopolicarboxílico o de un derivado del mismo o de una mezcla de dos o más de los mismos mediante la puesta en contacto del ácido bencenopolicarboxílico o del derivado del mismo o de la mezcla de dos o más de los mismos con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador que como metal activo comprende al menos un metal del grupo VIII del sistema periódico, solo o conjuntamente con al menos un metal del grupo I o VII del sistema periódico, aplicado sobre un portador, presentando el portador macroporos.

15 La hidrogenación del ácido bencenopolicarboxílico o de un derivado del mismo o de una mezcla de dos o más de los mismos se lleva a cabo en general a una temperatura de 50 a 250 °C, preferentemente de 70 a 220 °C, de manera especialmente preferida de 80 a 170 °C. Las presiones utilizadas a este respecto se encuentran por regla general \geq 1 MPa (10 bar), preferentemente de 2 a 30 MPa (20 a 300 bar).

20 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo o bien de forma continua o bien de forma discontinua, prefiriéndose el procedimiento llevado a cabo de forma continua.

25 En el procedimiento llevado a cabo de forma continua la cantidad del éster del ácido bencenopolicarboxílico prevista para hidrogenación o la cantidad de la mezcla de dos o más de los mismos es preferentemente de 0,05 a 3 kg por litro de catalizador por hora, más preferentemente de 0,1 a 1 kg por litro de catalizador por hora.

30 Como gas de hidrogenación puede utilizarse cualquier gas que contenga hidrógeno libre y no presente cantidades dañinas de venenos del catalizador, como por ejemplo CO. Por ejemplo pueden utilizarse gases de reformación. Preferentemente se utiliza hidrógeno puro como gas de hidrogenación.

35 La hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia o presencia de un disolvente o diluyente, es decir, no se requiere llevar a cabo la hidrogenación en disolución. La hidrogenación puede, por ejemplo, llevarse a cabo también en la fase gaseosa.

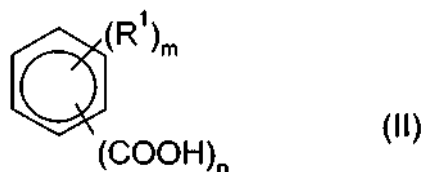
40 Preferentemente se utiliza sin embargo un disolvente o diluyente. Como disolvente o diluyente puede utilizarse cualquier disolvente o diluyente apropiado. La elección no es crítica a este respecto siempre que el disolvente o diluyente utilizado pueda formar una solución homogénea con el éster del ácido bencenodicarboxílico. Por ejemplo los disolventes o diluyentes pueden contener también agua.

45 Ejemplos de disolventes o diluyentes apropiados incluyen los siguientes: éteres de cadena lineal o cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos en los que el resto alquilo presenta preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, especialmente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes utilizables preferentemente son i-propanol, n-butanol, i-butanol y n-hexanol. Pueden utilizarse igualmente mezclas de estos u otros disolventes o diluyentes.

50 La cantidad del disolvente o diluyente no está limitada especialmente y puede elegirse libremente según se requiera, prefiriéndose, sin embargo cantidades tales que conducen a una solución del 10 al 70 % en peso del éster del ácido bencenodicarboxílico previsto para hidrogenación. Se prefiere especialmente que el producto formado en la hidrogenación, es decir, el derivado de ciclohexano correspondiente se utilice como disolvente, opcionalmente junto a otros disolventes o diluyentes. En todo caso una parte del producto formado en el procedimiento, del ácido bencenopolicarboxílico todavía por hidrogenar o del derivado del mismo pueden mezclarse. Con respecto al peso del compuesto previsto para hidrogenación se mezcla preferentemente 1 a 30 veces, de manera especialmente preferida 5 a 20 veces, en especial de 5 a 10 veces la cantidad del producto de reacción como disolvente o diluyente.

60 En una forma de realización preferida se producen los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico utilizados en las composiciones de acuerdo con la invención de acuerdo con el siguiente procedimiento:

esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico de fórmula II



donde

- 5 R¹ significa alquilo C₁-C₁₀ o cicloalquilo C₃-C₈,
 m significa 0, 1, 2 o 3, y
 n significa 2, 3 o 4,

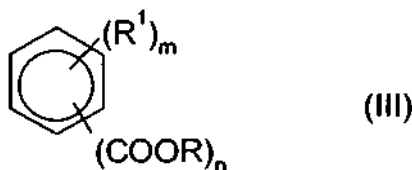
con uno o varios alcoholes de fórmula

- 10 R-OH

donde

- 15 R significa alquilo C₁-C₃₀, preferentemente alquilo C₁-C₂₀, de manera especialmente preferida alquilo C₁-C₁₈, de manera muy especialmente preferida alquilo C₁-C₁₃, en especial alquilo C₈-C₁₃,

obteniéndose un éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III



- 20 b) hidrogenación del éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III para dar el correspondiente éster del ácido ciclohexanopolicarboxílico.

- 25 Formas de realización preferidas de R¹, m, n y R se citaron anteriormente, con respecto al éster del ácido ciclohexanopolicarboxílico de acuerdo con la fórmula I.

Se nombró anteriormente una forma de realización preferida de la hidrogenación del éster del ácido policarboxílico de fórmula III (etapa b)) y además se describe en el documento WO 99/32427 mencionado anteriormente.

- 30 Ácidos bencenopolicarboxílicos utilizados preferentemente son el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido terftálico, o ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico. De manera muy especialmente preferida se utiliza ácido ftálico. Los ácidos mencionados anteriormente se pueden obtener en el comercio.

- 35 Como alcoholes se utilizan preferentemente los alcoholes correspondientes a los restos R de los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula I. Preferentemente se utilizan con ello alcoholes lineales o ramificados con restos alquilo C₁-C₁₃, de manera especialmente preferida con restos alquilo C₈-C₁₃. En los alcoholes R-OH utilizados para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos puede tratarse, respectivamente, de los isómeros individuales de los alcoholes correspondientes a los restos R mencionados anteriormente o de mezclas de diferentes
 40 alcoholes con restos isómeros alquilo con el mismo número de átomos de carbono y/o de mezclas de diferentes alcoholes con diferente número de átomos de carbono.

- Los alcoholes o mezclas de alcoholes apropiados para la reacción con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden prepararse de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia. Procedimientos
 45 apropiados para la producción de alcoholes o etapas de procedimiento que se aplican en la producción de alcoholes, son, por ejemplo:

- hidroformilación con posterior hidrogenación de los aldehídos formados, por ejemplo tal como se divulga en los
 50 documentos WO 92/13818, DE-A 2 009 505, DE-A 199 24 339, EP-A 1 113 034, WO 00/63151, WO 99/25668, JP-A 1 160 928, JP-A 03 083 935, JP-A 2000/053803, EP-A 0 278 407, EP-A 1 178 029, FR-A 1 304 144, JP-A 30 44 340, JP-A 30 44 341, JP-A 30 44 342, JP-A 0 40 36 251, GB-A 721.540, DE-A 195 304 14, JP-A 2001/049029, US 2.781.396, US 3.094.564, FR-A 1 324 873, JP-A 0 816 9854, US 3.153.673, US 3.127.451, US 1.828.344, WO 2003/66642, WO 2003/18912, EP-A 0 424 767, WO 2002/68369, EP-A 0 366 089, JP-A 2001/002829, DE-A 100 35 617, DE-A 199 55 593, WO 2002/00580, EP-A 0 643 031, US 2.876.264, JP-A

2000/319444 y DE-A 100 32 580;

- 5 - hidrogenación de productos aldólicos, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 102 51 311, JP-A 05 194 761, US 3.272.873, DE-A 3 151 086, JP-A 2001/322959, WO 98/03462 y EP-A 0 603 630;
- 10 - hidratación de alquenos, por ejemplo como se divulga en el documento US 5.136.108, EP-A 0 325 144, EP-A 0 325 143, DE-A 100 50 627, US 4.982.022, GB-A 2,187,741, DE-A 36 28 008, US 3.277.191, JP-A 2000/191 566, DE-A 854 377, DE-A 38 01 275, DE-A 39 25 217, JP-A 06 321 828, JP-A 02 088 536, JP-A 06 287 156, JP-A 06 287 155, JP-A 54 141 712, JP-A 08 283 186, JP-A 09 263 558 y US 4.684.751;
- 15 - hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico, especialmente ácidos grasos y ésteres de ácido graso, por ejemplo como se divulga en los documentos US 5.463.143, US 5.475.159, WO 94/10112, CA 2.314.690, WO 94/06738, JP-A 06 065 125 y US 3.361.832;
- 20 - hidrogenación de alcoholes insaturados o de compuestos carbonílicos, por ejemplo como se divulga en los documentos EP-A 0 394 842, DE-A 1 269 605, WO 88/05767, FR-A 1.595.013, EP-A 0 326 674, BE-A 756 877, BE-A 757 561, DE-A 1 277 232, FR-A 1,499,041 y DE-A 1 276 620;
- hidrogenación de epóxidos, por ejemplo como se divulga en los documentos FR-A 1.508.939, GB-A 879 803 y DE-A 1 078 106;
- procedimientos que comprenden una etapa de telomerización, por ejemplo como se divulga en los documentos EP-A 0 330 999, DE-A 1 138 751, US 5.908.807, NE-6.603.884 y US 3.091.628;
- 25 - procedimientos que comprenden una etapa de isomerización, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 42 28 887;
- hidrólisis de sulfatos, por ejemplo como se divulga en el documento GB-A 1.165.309;
- 30 - reacción de dienos con aminas, por ejemplo como se divulga en el documento DE-A 44 31 528;
- producción enzimática de alcoholes, por ejemplo como se divulga en el documento WO 93/24644;
- 35 - hidrogenación selectiva de dienos, por ejemplo como se divulga en los documentos US 3.203.998, DE-A 21 41 186, GB-A 2.093.025, JP-A 02 129 24, JP-A 1 122 8468, DE-A 195 44 133, WO 94/00410, GB-A 2.260.136, DE-A 44 10 746 y JP-A 08 176 036;
- producción de alcoholes a partir de nitrilos, por ejemplo como se divulga en el documento EP-A 0 271 092;
- 40 - producción de alcoholes mediante reacción de alquinos, por ejemplo como se divulga en el documento RU 205 9597-C1; y
- hidrogenólisis de tetrahidropiranos sustituidos, por ejemplo como se divulga en el documento GB 1.320.188.

45 El experto conoce otros procedimientos para la producción de alcoholes, que pueden utilizarse igualmente para la producción de alcoholes o mezclas de alcoholes apropiados para la esterificación con ácidos bencenopolicarboxílicos. Alcoholes preferentemente utilizados son, como se mencionó anteriormente, alcoholes que presentan restos alquilo C₁-C₁₃, de manera especialmente preferida restos alquilo C₈-C₁₃. Especialmente los
50 alcoholes o mezclas de alcoholes de cadena larga C₈-C₁₃, que contienen estos alcoholes, se producen de manera especialmente preferida mediante hidroformilación catalítica (también denominada reacción oxo) de olefinas y a continuación hidrogenación de los aldehídos formados. Procedimientos de hidroformilación apropiados son conocidos por el experto y se divulgan en los documentos mencionados anteriormente. Los alcoholes y mezclas de alcoholes divulgados en los documentos mencionados pueden reaccionar con los ácidos bencenopolicarboxílicos mencionados anteriormente para dar los alquilésteres de ácido bencenopolicarboxílico o mezclas de ésteres
55 deseados de fórmula (I).

Alcoholes C₅ o mezclas que contienen alcoholes C₅, de manera especialmente preferida n-pentanol, pueden, por ejemplo prepararse mediante hidroformilación de butadieno en presencia de una solución acuosa de un compuesto de rodio y una fosfina como catalizador. Un procedimiento tal se divulga, por ejemplo en el documento EP-A 0 643
60 031.

Mezclas de alcoholes C₇ apropiadas, que pueden utilizarse para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos, se divulgan, por ejemplo en el documento JP-A 2000/319 444. La producción de la mezcla de alcoholes C₇ tiene lugar mediante hidroformilación con posterior hidrogenación de los aldehídos formados.
65

Mezclas que contienen alcoholes C₈ y su procedimiento de producción se divulgan, por ejemplo en el documento

GB-A 721 540, en el que se describe un procedimiento para la producción de alcoholes isoocflicos partiendo de heptenos mediante hidroformilación y posterior hidrogenación. Otros documentos que divulgan la producción de alcoholes C₇ o mezclas que contienen estos alcoholes son DE-A 195 30 414, JP-A 2001/49029, US 2.781.396, US 3.094.564, FR-A 1.324.873, JP-A 08 169 854, US 3.153.673, US 3.127.451 y US 1.828.344.

5 Alcoholes C₉ o mezclas que contienen alcoholes C₉ se preparan preferentemente mediante dimerización de butenos, hidroformilación de los octenos obtenidos y posterior hidrogenación del aldehído C₉ obtenido.

10 Procedimientos y mezclas que contienen alcoholes C₉ apropiados se divulgan, por ejemplo en el documento WO 92/13818, DE-A 20 09 505, DE-A 199 24 339, EP-A 1 113 034, WO 2000/63151, WO 99/25668, JP-A 1 160 928, JP-A 03 083 935, JP-A 2000/053803, EP-A 0 278 407 y EP-A 1 178 029.

15 Alcoholes C₁₀ y mezclas que contienen alcoholes se divulgan, por ejemplo en los documentos WO 2003/66642, WO 2003/18912, EP-A 0 424 767, WO 2002/68369, EP-A 0 366 089 y JP-A 2001/002829.

Alcoholes C₁₂ o mezclas que contienen alcoholes C₁₂, especialmente trimetilnonanol, y un procedimiento para su producción se describen por ejemplo en el documento WO 98/03462.

20 Alcoholes C₁₃ así como mezclas que contienen estos alcoholes se describen por ejemplo en los documentos DE-A 100 32 580, DE-A 199 55 593 y WO 2002/00580.

25 Si en el caso de los restos alquilo R de los ésteres del ácido ciclohexanopolicarboxílico se trata de restos alquilo C₁ a C₄, así se obtienen estos mediante reacción de los ácidos bencenopolicarboxílicos de fórmula II con metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol o terc-butanol. A este respecto pueden utilizarse para la producción de ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, donde R es 3 o 4, respectivamente mezclas de los propanoles mencionados o butanoles o isómeros individuales. Preferentemente se utilizan isómeros individuales del propanol o butanol. La producción de los alcoholes C₁ a C₄ mencionados anteriormente es conocida para el experto.

30 Si en el caso de los restos alquilo R del éster del ácido ciclohexanopolicarboxílico se trata de restos alquilo C₅ a C₁₃, preferentemente restos alquilo C₈-C₁₃, se utilizan preferentemente alcoholes C₅ a C₁₃, de manera especialmente preferida alcoholes C₈-C₁₃, de manera especialmente preferida alcoholes C₈, C₉ y/o C₁₀ que presentan grados de ramificación (índice ISO) de en general 0,1 a 4, preferentemente de 0,5 a 3, de manera especialmente preferida de 0,8 a 2 y en especial en torno a de 1 a 1,5, es decir en general en el caso de los alcoholes correspondientes se trata de mezclas de diferentes isómeros.

35 El índice ISO es una magnitud dimensional, que se determinó mediante cromatografía de gases.

Método: CG capilar

Aparato: Cromatógrafo de gases capilar con automuestreador, sistema de inyección Split/Splitless y detector de ionización de llama (FID)

40 Productos químicos: - MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida) – Comparaciones para la determinación de los tiempos de retención

Preparación de muestras: 3 gotas de la muestra se mantienen en 1 ml de MSTFA y durante 60 minutos a 80 °C

Condiciones de CG: columna capilar: Ultra-1

- 45
- longitud: 50 m
 - diámetro interno: 0,25 mm
 - grosor de película: 0,1 micrómetros

gas portador: helio
 presión previa de la columna: 200 psi constante
 rendija: 80 ml/min
 lavado del septo: 3 ml/min
 temperatura del horno: 120 °C, 25 min isotérmica
 temperatura del inyector: 250 °C
 temperatura del detector: 250 °C (FID)
 volumen de inyección: 0,5 microlitros

50 Cálculo: El modo de proceder en el cálculo del índice iso se pone de manifiesto en la siguiente tabla:

Componente	Nombre	Ramificación	Contenido en % de superficie	Índice
1	2-etil-2-metil-1-hexanol	2	1,00	0,0200
2	2-etil-4-metil-1-hexanol	2	1,00	0,0200
3	2-etil-4-metil-1-hexanol	2	1,00	0,0200

Componente	Nombre	Ramificación	Contenido en % de superficie	Índice
4	2-propil-3-metil-1-pentanol	2	1,00	0,0200
5	2-propil-1-hexanol	1	1,00	0,0100
6	2,5-dimetil-1-heptanol	2	1,00	0,0200
7	2,3-dimetil-1-heptanol	2	1,00	0,0200
8	2,3,4-trimetil-1-hexanol	3	1,00	0,0300
9	2-etil-1-heptanol	1	1,00	0,0100
10	3-etil-4-metil-1-hexanol	2	82,00	1,6400
11	3-etil-1-heptanol	1	1,00	0,0100
12	2-metil-1-octanol	1	1,00	0,0100
13	4,5-dimetil-1-heptanol	2	1,00	0,0200
14	4,5-dimetil-1-heptanol	2	1,00	0,0200
15	4-metil-1-octanol	1	1,00	0,0100
15a	7-metil-1-octanol	1	1,00	0,0000
16	6-metil-1-octanol	1	1,00	0,0100
17	1-nonanol	0	1,00	0,0000
		suma:	99,00	1,9000
	componente desconocido	2	1,00	0,0200
			Índice iso:	1,9200

El índice iso se calcula con ello a partir del grado de ramificación de los componentes contenidos en la mezcla de alcoholes y de la cantidad de los correspondientes componentes (determinado por medio de cromatografía de gases).

5

Los alcoholes C₅ a C₁₃, preferentemente alcoholes C₈-C₁₃, se producen de acuerdo con el procedimiento anteriormente mencionado. Para la producción de ésteres del ácido ciclohexanopolicarboxílico, donde R es alquilo C₉, que se utilizan de manera muy especialmente preferida en las composiciones de acuerdo con la invención, se utiliza de manera especialmente preferida una mezcla de nonanol, donde del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 18 % en peso, de manera especialmente preferida del 5 al 16 % en peso de la mezcla de nonanol no presenta ninguna ramificación, presentan del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 15 al 80 % en peso, de manera especialmente preferida del 20 al 70 % en peso, una ramificación, del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso, de manera especialmente preferida del 15 al 30 % en peso dos ramificaciones, del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,1 al 5 % en peso tres ramificaciones y del 0 al 4 % en peso, preferentemente del 0 al 3 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,1 al 2 % en peso son otros componentes. Por otros componentes se entiende, en general, nonanoles con más de tres ramificaciones, decanoles u octanoles. Resultando la suma de los componentes mencionados el 100 % en peso.

10

15

20

Una forma de realización especialmente preferida de una mezcla de nonanol que se utiliza para la producción de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico preferentemente utilizados, presenta la siguiente composición:

25

30

35

40

45

- del 1,73 al 3,73 % en peso, preferentemente del 1,93 al 3,53 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,23 al 3,23 % en peso de 3-etil-6-metilhexanol;
- del 0,38 al 1,38 % en peso, preferentemente del 0,48 al 1,28 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,58 al 1,18 % en peso de 2,6 dimetil-heptanol;
- del 2,78 al 4,78 % en peso, preferentemente del 2,98 al 4,58 % en peso, de manera especialmente preferida del 3,28 al 4,28 % en peso de 3,5-dimetil-heptanol;
- del 6,30 al 16,30 % en peso, preferentemente del 7,30 al 15,30 % en peso, de manera especialmente preferida del 8,30 al 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol; del 5,74 al 11,74 % en peso, preferentemente del 6,24 al 11,24 % en peso, de manera especialmente preferida del 6,74 al 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- del 1,64 al 3,64 % en peso, preferentemente del 1,84 al 3,44 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,14 al 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- del 1,47 al 5,47 % en peso, preferentemente del 1,97 al 4,97 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,47 al 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- del 4,00 al 10,00 % en peso, preferentemente del 4,50 al 9,50 % en peso, de manera especialmente preferida del 5,00 al 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- del 0,99 al 2,99 % en peso, preferentemente del 1,19 al 2,79 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,49 al 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- del 2,45 al 8,45 % en peso, preferentemente del 2,95 al 7,95 % en peso, de manera especialmente preferida del 3,45 al 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- del 1,21 al 5,21 % en peso, preferentemente del 1,71 al 4,71 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,21 al 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- del 1,55 al 5,55 % en peso, preferentemente del 2,05 al 5,05 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,55 al 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;

- del 1,63 al 3,63 % en peso, preferentemente del 1,83 al 3,43 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,13 al 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- del 0,98 al 2,98 % en peso, preferentemente del 1,18 al 2,78 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,48 al 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 5 - del 0,70 al 2,70 % en peso, preferentemente del 0,90 al 2,50 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,20 al 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- del 1,96 al 3,96 % en peso, preferentemente del 2,16 al 3,76 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,46 al 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- del 1,24 al 3,24 % en peso, preferentemente del 1,44 al 3,04 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,74 al 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 10 - del 25 al 35 % en peso, preferentemente del 28 al 33 % en peso, de manera especialmente preferida del 29 al 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;

resultando la suma total de los componentes mencionados el 100 % en peso.

15 Otra forma de realización especialmente preferida de una mezcla de nonanol, que se utiliza para la producción de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico preferentemente usados, presenta la siguiente composición:

- del 6,0 al 16,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferida del 8,0 al 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 20 - del 12,8 al 28,8 % en peso, preferentemente del 14,8 al 26,8 % en peso, de manera especialmente preferida del 15,8 al 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- del 12,5 al 28,8 % en peso, preferentemente del 14,5 al 26,5 % en peso, de manera especialmente preferida del 15,5 al 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 25 - del 3,3 al 7,3 % en peso, preferentemente del 3,8 al 6,8 % en peso, de manera especialmente preferida del 4,3 al 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;
- del 5,7 al 11,7 % en peso, preferentemente del 6,3 al 11,3 % en peso, de manera especialmente preferida del 6,7 al 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- del 1,9 al 3,9 % en peso, preferentemente del 2,1 al 3,7 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,4 al 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;
- 30 - del 1,7 al 3,7 % en peso, preferentemente del 1,9 al 3,5 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,2 al 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;
- del 3,2 al 9,2 % en peso, preferentemente del 3,7 al 8,7 % en peso, de manera especialmente preferida del 4,2 al 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 35 - del 6,0 al 16,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferida del 8,0 al 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- del 1,8 al 3,8 % en peso, preferentemente del 2,0 al 3,6 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,3 al 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;
- del 0,6 al 2,6 % en peso, preferentemente del 0,8 al 2,4 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,1 al 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
- 40 - del 2,0 al 4,0 % en peso, preferentemente del 2,2 al 3,8 % en peso, de manera especialmente preferida del 2,5 al 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;
- del 0,5 al 6,5 % en peso, preferentemente del 1,5 al 6 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,5 al 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

45 resultando la suma total de los componentes mencionados el 100 % en peso.

Derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico muy especialmente preferidos son por lo tanto éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico. El resto iso-nonilo en los ésteres de ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico se basa preferentemente en los nonanoles utilizados mencionados anteriormente para la producción de los ésteres del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico. Por ejemplo se puede tratar del éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico (di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato), que se puede obtener también comercialmente con el nombre Hexamoll® DINCH (empresa BASF SE).

55 Otros polímeros, aditivos y/o materiales de relleno o de refuerzo (componentes (III), (IV) y (V))

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener junto a los componentes I y II como polímeros adicionales (componente (III)) especialmente poliamidas parcialmente cristalinas, copoliamidas parcialmente aromáticas, poliésteres, polioxialquilenos, policarbonatos, poliarilensulfuros, polietercetonas y/o poli(cloruros de vinilo). Otros polímeros preferidos (componente (III)) son policarbonato y poliamida. Pueden utilizarse también mezclas de dos o más de los polímeros mencionados (componente (III)). Los otros polímeros (componente (III)) están contenidos por regla general en cantidades del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0-20 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,05-15 % en peso, respectivamente, con respecto al peso total de los componentes I y II.

65 Junto a los componentes I y II pueden estar contenidos en las composiciones de acuerdo con la invención aditivos

habituales en plásticos y conocidos por el experto (componente (IV)) en cantidades del 0 al 50 % en peso, preferentemente 0-40 % en peso, de manera especialmente preferida 0,05-30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes I y II. Como aditivos IV habituales se contemplan todas las sustancias que se disuelven bien en los componentes I y/o II, o se mezclan bien con las mismas. Aditivos apropiados (componente (IV)) son, entre otros, colorantes, estabilizadores, lubricantes, ceras y antiestáticos.

Además pueden estar contenidos en los materiales de moldeo de acuerdo con la invención materiales de relleno o de refuerzo en forma de partículas o fibras (componente (V)), especialmente fibras de vidrio y carbonato de calcio, que en la mayoría de los casos se encuentran en cantidades del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0-40 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,05-30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de los componentes I y II.

Producción de las composiciones de acuerdo con la invención

La producción de las composiciones de acuerdo con la invención a partir de los componentes I, II y en caso de que se desee polímeros adicionales (componente (III)), aditivos (componente (IV)) y/o materiales de relleno o de refuerzo (componente (V)) puede tener lugar de cualquier manera de acuerdo con todos los métodos conocidos. Preferentemente tiene lugar, sin embargo, el mezclado de los componentes mediante mezclado en fundido, por ejemplo, extrusión, amasado o laminado conjuntos de los componentes, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 160 a 400 °C, preferentemente de 180 a 280 °C, habiéndose aislado parcial o completamente los componentes, en una forma de realización preferida, primero a partir de las soluciones o dispersiones/emulsiones obtenidas en las correspondientes etapas de producción. Por ejemplo, los copolímeros de injerto A del componente I pueden mezclarse como pedazos húmedos con un granulado del copolímero B termoplástico del componente I, teniendo lugar entonces durante el mezclado el secado completo para dar los copolímeros de injerto utilizados como componente I.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden procesarse para dar piezas moldeadas, como placas o productos semiacabados, láminas o fibras o también para dar espumas. Especialmente las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse en aplicaciones, donde entran en contacto con los alimentos, así como en productos de medicina o juguetes para niños.

Estos pueden producirse de acuerdo con una forma de realización de la invención de acuerdo con los procedimientos conocidos del procesamiento termoplástico a partir de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención. Especialmente puede tener lugar la producción mediante termoconformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado, soplado de piezas huecas, presión, sinterizado a presión, embutición profunda o sinterización, preferentemente mediante extrusión o moldeo por inyección.

Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen los porcentajes de cantidades especialmente seleccionados de los componentes A y B así como componente II presentan, con respecto a los materiales de moldeo comparables descritos en el estado de la técnica, una fluidez mejorada en la producción de cuerpos moldeados, buenas o mejoradas propiedades mecánicas y/o tampoco a alta temperatura una migración del plastificante en la superficie de las piezas moldeadas correspondientes.

Otra ventaja especial de las composiciones de acuerdo con la invención es que se utilizan en aplicaciones donde entran en contacto con alimentos, así como en productos médicos o juguetes para niños.

La invención se explica en detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

50 Métodos de medición

El índice de viscosidad de los copolímeros o terpolímeros de estireno se determinó según la norma DIN 53727 en solución de DMF al 0,5 % en peso a 25 °C.

55 La resistencia al choque de Charpy de probetas con entalladura a_{cN} [kJ/m²] y la deformación permanente por daño S_D [mm] se determinó según la norma DIN EN ISO 179-2/-2/1 eA(F) de junio de 2000 a 23 °C y 50% de humedad relativa.

60 La resistencia al choque Izod de probetas con entalladura a_{iN} [kJ/m²] se determinó según la norma DIN EN ISO 180/A(F) de abril 2007.

La velocidad de flujo de volumen fundido MVR [cm³/10 min] se determinó según la norma DIN EN ISO 1133/B de septiembre 2005 a 220 °C y una carga de 10 KP.

65 La temperatura de reblandecimiento de Vicat VST [°C] se determinó según la norma DIN EN ISO 306/B de octubre 2004.

ES 2 554 858 T3

El módulo de elasticidad E_t [MPa], la tensión de tracción σ_M [MPa] y la tensión de rotura σ_B [MPa] se determinaron según la norma DIN EN ISO 527-2 de 1993.

5 El módulo de elasticidad flexional E_f [MPa] y la resistencia a la flexión σ_{fM} [MPa] se determinaron según la norma DIN EN ISO 178 de abril 2006

El "flujo espiral" de/a [cm] se determinó de acuerdo con la norma T7.6.1. (grosor de la espiral 2 mm) a 240/60 °C.

Materiales utilizados:

10

Componente I-i, de manera correspondiente a una mezcla de los componentes A-i y B-i:

15

Un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) habitual en el mercado, Terluran® GP 35, de BASF SE, que contiene aproximadamente el 71 % en peso de una fase dura de copolímero de estireno-acrilonitrilo (componente B-i) con un VZ de 64 ml/g y aproximadamente el 29 % en peso de un caucho de injerto de butadieno en forma de partícula (componente A-i); los % en peso están respectivamente con respecto al peso total de los componentes A-i y B-i y resultan, conjuntamente, el 100 % en peso.

20

Componente B-ii:

Un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) del 76 % en peso de estireno y el 24 % en peso de acrilonitrilo, caracterizado por un índice de viscosidad de 60 ml/g.

25

Componente II-i

Un éster diisobutírico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico obtenible comercialmente, número de CAS: 166412-78-8, Hexamoll® DINCH, de BASF SE.

30

Producción de materiales de moldeo y cuerpos moldeados:

Los porcentajes en peso mencionados en la tabla 1 de los componentes A-i, B-i, B-ii y II-i se mezclaron en una extrusora de doble husillo a una temperatura de medición de 200-220 °C con una velocidad de giro del husillo de 200 rpm y con un rendimiento de 10 kg/h y se procesaron directamente para dar probetas. Se determinaron las propiedades mencionadas en la tabla 1.

35

Tabla 1: Los porcentajes en peso de los componentes y propiedades de los materiales de moldeo y cuerpos moldeados producidos a partir de los mismos

Ejemplo *	V-1	2	3	4	V-5	V-6	V-7
Ejemplo *	V-1	2	3	4	V-5	V-6	V-7
Porcentaje en peso [% en peso] **							
A-i ***	19,3	19,1	18,8	18,4	28,7	28,2	27,6
B-i***	47,4	46,9	45,9	45,0	70,3	68,9	67,6
B-ii	33,3	33,0	32,4	31,8	0	0	0
II-i	0	1,0	2,9	4,8	1,0	2,9	4,8
Porcentaje en peso del componente A con respecto al peso total de los componentes A y B [% en peso]	19,3	19,3	19,3	19,3	29,0	29,0	29,0
Propiedades							
Resistencia al choque de Charpy a_{cN} [kJ/m ²]	7,3	8,2	10,5	11,9	27,3	28,5	28,2
Deformación permanente por daño S_D [mm]	1,7	1,6	1,9	2,1	3,0	3,1	3,2
Resistencia al choque Izod a_{iN} [kJ/m ²]	5,44	5,43	8,18	8,94	20,4	21,5	21,7
Velocidad de flujo de volumen fundido MVR [cm ³ /10 min]	42,5	48,6	67,7	87,8	38,7	46,0	54,8

ES 2 554 858 T3

Ejemplo *	V-1	2	3	4	V-5	V-6	V-7
Temperatura de reblandecimiento de Vicat VST [°C]	98,5	96,8	92,3	89,5	92,3	89,2	86,6
Módulo de elasticidad E_t [MPa]	2728	2703	2627	2542	2341	2285	2218
Tensión de tracción σ_M [MPa]	51,31	49,79	46,13	44,11	43,75	41,37	39,28
Tensión de rotura σ_B [MPa]	38,08	38,10	33,63	31,58	32,61	33,28	29,82
Módulo de elasticidad flexional E_f [MPa]	2891	2864	2780	2692	2446	2366	2288
Resistencia a la flexión σ_M [MPa]	77,27	76,20	70,28	64,63	65,83	60,73	56,18
"Flujo espiral" de [cm] / a [cm]	50/50	n.d. ****	n.d.	60,2 / 60,7	n.d.	n.d.	n.d.
* los ejemplos marcados con "V" indican ejemplos comparativos; ** los % en peso de los componentes A-i, B-i, B-ii y II-i se refieren, respectivamente, al peso total de estos componentes y dan como resultado conjuntamente el 100 % en peso. *** los componentes A-i y B-i se utilizaron en forma premezclada (componente I-i) **** n.d. significa "no determinado"							

Los ensayos prueban que las composiciones de acuerdo con la invención que contienen los porcentajes de cantidades especialmente seleccionadas de los componentes A y B así como el componente II con respecto a los materiales comparables descritos en el estado de la técnica presentan una fluidez mejorada en la producción de cuerpos moldeados y propiedades mecánicas adecuadas.

5

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen

5 (i) al menos un material de moldeo que contiene los componentes A y B como componente (I), donde significan

A) un copolímero de injerto como componente A, que comprende

10 a1) del 30 al 90 % en peso, con respecto al componente A, de una base de injerto que se puede obtener mediante reacción de

a1.1) del 50 al 100 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos un dieno conjugado, y

a1.2) del 0 al 50 % en peso, con respecto al componente a1, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, y

15 a2) del 10 al 70 % en peso, con respecto al componente A, de un soporte de injerto que se puede obtener mediante reacción de

a2.1) del 60 al 95 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,

a2.2) del 5 al 40 % en peso, con respecto al componente a2, de acrilonitrilo y

20 a2.3) del 0 al 35 % en peso, con respecto al componente a2, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de la base de injerto a1, y

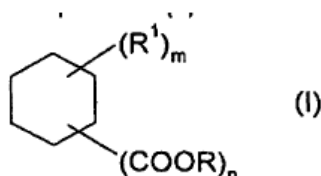
B) un copolímero termoplástico como componente B que se puede obtener mediante reacción de

25 b1) del 60 al 100 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero vinilaromático, de manera especialmente preferida estireno y/o α -metilestireno,

b2) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de acrilonitrilo, y

b3) del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado;

30 (ii) al menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico de fórmula (I); como componente (II)



donde

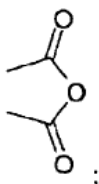
35 R¹ representa alquilo C₁-C₁₀ o cicloalquilo C₃-C₈,

m representa 0, 1, 2 o 3,

n representa 2, 3 o 4, y

R representa hidrógeno o alquilo C₁-C₃₀;

40 o el grupo -(COOR)_n forma un anhídrido de fórmula



(iii) opcionalmente uno o varios polímeros adicionales como componente (III);

(iv) opcionalmente uno o varios aditivos como componente (IV); y

(v) opcionalmente uno o varios materiales de relleno y/o refuerzo como componente (V),

45 **caracterizadas por que** el componente (I) comprende del 11 al 19,9 % en peso del componente A y del 80,1 al 89 % en peso del componente B, estando los % en peso referidos, respectivamente, a la suma de los componentes A y B y dando un resultado, conjuntamente del 100 % en peso.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene

50

(i) del 95 al 99,99 % en peso del componente (I);

(ii) del 0,01 al 5 % en peso del componente (II);

dando como resultado la suma de los componentes I y II el 100 % en peso; y
 (iii) del 0 al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (III);
 (iv) del 0 al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (IV); y
 (v) del 0 al 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes I y II, del componente (V).

5 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** los componentes A y B presentan los siguientes significados:

componente A:

10 la base de injerto a1 se puede obtener mediante reacción de del 50 al 100 % en peso, con respecto al componente a1, del componente a1.1, y del 0 al 50 % en peso, con respecto al componente a1, del componente a1.2; y
 15 el soporte de injerto a2 se puede obtener mediante reacción de del 60 al 95 % en peso, con respecto al componente a2, del componente a2.1; del 5 al 40 % en peso, con respecto al componente a2, del componente a2.2; y del 0 al 35 % en peso, con respecto al componente a2, del componente a2.3; en presencia de la base de injerto a1; y

20 componente B:

el copolímero B termoplástico se puede obtener mediante reacción del 60 al 100 % en peso, con respecto al componente B, del componente estireno;
 25 del 0 al 40 % en peso, con respecto al componente B, del componente acrilonitrilo.

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el componente a2 está constituido por los componentes a2.1 y a2.2, donde significan:

30 a2.1 estireno, α -metilestireno o una mezcla de estos compuestos, preferentemente estireno;
 a2.2 acrilonitrilo.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el componente B está constituido por los componentes b1 y b2, donde significan:

35 b1 estireno, α -metilestireno o una mezcla de estos compuestos, preferentemente estireno;
 b2 acrilonitrilo.

6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el componente (II) es al menos un éster del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en éster del ácido 1,2-diisobutylciclohexanodicarboxílico, éster del ácido 1,2-di-(2-etilhexil)-ciclohexanodicarboxílico, éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico y éster del ácido 1,2-diisodecilciclohexanodicarboxílico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en éster del ácido 1,2-di-(2-etilhexil)-ciclohexanodicarboxílico y éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico, siendo especialmente preferido el éster del ácido 1,2-diisononilciclohexanodicarboxílico.

7. Procedimiento para la producción de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, mediante mezclado en fundido de los componentes (I), (II), opcionalmente, (III), opcionalmente, (IV) y opcionalmente, (V).

8. Uso de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de piezas moldeadas, láminas, espumas o fibras.

9. Piezas moldeadas, láminas, espumas o fibras que contienen una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.