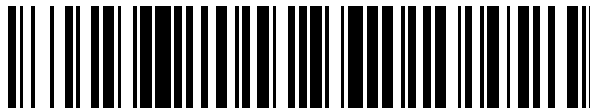


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 519**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07857254 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2099866**

54 Título: **Poliamidas con cauchos de acrilato**

30 Prioridad:

13.12.2006 EP 06125991

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

04.01.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN y
VENKATESH, RAJAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 555 519 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

Poliamidas con cauchos de acrilato

La invención se refiere a composiciones termoplásticas de moldeo que contienen

A) 10 a 95 % en peso de una poliamida termoplástica,

- 5 B) 5 a 90 % en peso de un caucho de acrilato que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un agente de dispersión y al menos un iniciador de radicales libres, en cuyo caso para la polimerización en emulsión se emplean

1 a 50 % en peso de un alqueno que tiene 5 a 12 átomos de C [monómero A], y

- 10 50 a 99 % en peso de un éster a base de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que tiene 3 a 6 átomos de C y de un alcohol que tiene 1 a 12 átomos de C [monómero B],

así como opcionalmente

hasta 10 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que tiene 3 a 6 átomos de C y/o de su amida [monómero C] y

- 15 hasta 30 % en peso de un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que se diferencia de los monómeros A a C [monómero D],

y los monómeros A hasta D suman 100% en peso,

C) 0 a 40 % en peso de un copolímero que contiene unidades monoméricas aromáticas de vinilo y

D) 0 a 70 % en peso de otros aditivos, en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de A) a D) da 100 %.

- 20 Además, la presente invención se refiere al uso de composiciones de moldeo de este tipo para producir elementos moldeados, fibras y láminas o películas, así como a los elementos moldeados de todo tipo que pueden obtenerse en este caso.

- 25 La modificación de resistencia al impacto de las poliamidas es desde hace años objeto de muchos estudios (S. Wu, Polym. Eng. Sci., 27, p. 335, 1987). En los productos disponibles en el comercio se utilizan esencialmente cauchos de olefinas como modificadores de resistencia. Para hacerse compatible con la matriz de PA por lo regular se utilizan cauchos de olefina funcionalizados tales como, por ejemplo, EPDM-g-MA, EPR-g-MA, SBS-g-MA (R. Gaymans, en Polymer Blends, Vol 2, 177-224, 2000, Eds. D.R. Paul, C.B. Bucknall).

- 30 Los cauchos de núcleo-cáscara se han utilizado hasta ahora de modo poco frecuente para la modificación de resistencia al impacto de las poliamidas (C.A. Cruz-Ramos, en Polymer Blends, Vol. 2, 137-175, 2000, Eds. D.R. Paul, C.B. Bucknall), ya que principalmente los modificadores de acrilato pierden actividad debido a su temperatura de transición vítrea de aproximadamente -40°C a -30°C .

Para muchas aplicaciones conocidas hasta ahora, las composiciones conocidas de moldeo de PA, con modificación al impacto, tienen estabilidad insuficiente ante UV.

En la DE-A 10 2005 046 692.3 se propone un nuevo método para producir polímeros en emulsión a base de monómeros de acrilato.

- 35 Por lo tanto, fue objeto de la presente invención proporcionar composiciones termoplásticas de moldeo a base de poliamidas con alta resistencia al impacto y estabilidad mejorada ante UV.

Conforme a esto se encontraron las composiciones de moldeo definidas al principio.

Las modalidades preferidas pueden inferirse de las reivindicaciones dependientes.

- 40 Como componente A), las composiciones de moldeo según la invención contienen 10 a 95, preferentemente 20 a 94 y principalmente 30 a 85 % en peso de al menos una poliamida.

Las poliamidas de las composiciones de moldeo según la invención presentan en general un índice de viscosidad de 70 a 350, preferentemente 70 a 170 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en una solución de ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C de conformidad con ISO 307.

Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (valor medio ponderado) de al menos 5.000, tal como están descritas, por ejemplo, en los documentos de patentes estadounidenses 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210.

5 Ejemplos de estos son poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 13 miembros en el anillo, tales como policaprolactama, policaprilactama y polilaurolactama, así como poliamidas que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Cómo ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, principalmente 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí, en calidad de ácidos, pueden mencionarse solamente ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandioico y ácido tereftálico y/o isoftálico.

10 Como diaminas son particularmente adecuadas las alcanodiaminas con 6 a 12, principalmente 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina, di-(4-aminofenil)metano, di-(4-aminociclohexil)-metano, 2,2-di-(4-aminofenil)-propano, 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano o 1,5-diamino-2-metil-pentano.

Poliamidas preferidas son polihexametilnadipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama, así como copoliamida 6/66, principalmente con un contenido de 5 a 95 % en peso de unidades de caprolactama.

15 Otras poliamidas adecuadas pueden obtenerse a partir de ω-aminoalquilonitrilos tales como, por ejemplo, aminocapronitrilo (PA 6) y adipodinitrilo con hexametildiamina (PA 66) por medio de la llamada polimerización directa en presencia de agua, tal como se describe a manera de ejemplo en las DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

20 Además, también pueden mencionarse las poliamidas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (poliamida 4,6). Los procedimientos de preparación de poliamidas con esta estructura se describen, por ejemplo, en las EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

Además, también son adecuadas las poliamidas que pueden obtenerse mediante copolimerización de 2 o más de los monómeros ya mencionados, o mezclas de varias poliamidas en las cuales la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

25 También han mostrado ser particularmente ventajosas las copoliamidas parcialmente aromáticas tales como PA 6/6T y PA 66/6T, cuyo contenido de triamina es menor a 0,5, preferentemente menor a 0,3 % en peso (véase EP-A 299 444).

La preparación de las copoliamidas parcialmente aromáticas preferidas con bajo contenido de triamina puede efectuarse de acuerdo con los métodos descritos en las EP-A 129 195 y 129 196.

30 El siguiente listado, que no es concluyente, contiene las poliamidas mencionadas A), y otras, en el contexto de la invención y los monómeros contenidos.

Polímeros-AB:

PA 4 Pirrolidona

PA 6 ε-Caprolactama

35 PA 7 Etanolactama

PA 8 Caprilactama

PA 9 Ácido 9-aminopelargónico

PA 11 Ácido 11-aminoundecanoico

PA 12 Laurolactama

40 Polímeros-AA/BB

PA 46 Tetrametilendiamina, ácido adípico

PA 66 Hexametildiamina, ácido adípico

PA 69 Hexametildiamina, ácido azelaico

- PA 610 Hexametilendiamina, ácido sebácico
- PA 612 Hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico
- PA 613 Hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico
- PA 1212 1,12-Dodecandiamina, ácido decandicarboxílico
- 5 PA 1313 1,13-Diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico
- PA 6T Hexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 9T Nonildiamina/ácido tereftálico
- PA MXD6 m-Xililendiamina, ácido adípico
- PA 6I Hexametilendiamina, ácido isoftálico
- 10 PA 6-3-T Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 6/6T (véanse PA 6 y PA 6T)
- PA 6/66 (véanse PA 6 y PA 66)
- PA 6/12 (véanse PA 6 y PA 12)
- PA 66/6/610 (véanse PA 66, PA 6 y PA 610)
- 15 PA 6I/6T (véanse PA 6I y PA 6T)
- PA PACM 12 Diaminodieciclohexilmetano, lauro lactama
- PA 6I/6T/PACM tales como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
- PA 12/MACMI Lauro lactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
- PA 12/MACMT Lauro lactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
- 20 PA PDA-T Fenilendiamina, ácido tereftálico

Las composiciones termoplásticas de moldeo contienen como componente B) de acuerdo con la invención 5 a 90, preferentemente 5 a 40 y principalmente 10 a 30 % en peso de un caucho de acrilato el cual puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un agente de dispersión y de al menos un iniciador de radicales libres, el cual se caracteriza porque para la polimerización en emulsión se emplean

- 25 1 a 50 % en peso de un alqueno que tiene 5 a 12 átomos de C [monómero A], y
- 50 a 99 % en peso de un éster a base de ácido mono- o dicarboxílico, α,β -monoetilénicamente insaturado, que tiene 3 a 6 átomos de C y de un alcohol que tiene 1 a 12 átomos de C mayúscula [monómero B], así como opcionalmente
- 30 hasta 10 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico, α,β -monoetilénicamente insaturado, y/o una amida de los mismos [monómero C] y
- hasta 30 % en peso de un compuesto α,β -etilénicamente insaturado diferente de los monómeros A hasta C [monómero D],

y los monómeros A hasta D suman 100% en peso.

- 35 La realización de polimerizaciones en emulsión, iniciadas por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito ampliamente antes y, por lo tanto, es bastante conocido para el experto en la materia [cf. a este respecto Polimerización en emulsión en la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D.C. Blackley, en *High Polymer Latices*, Vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, *Chemie in unserer Zeit* 24, páginas 135 a 142 (1990); *Emulsion Polymerisation*, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422 y *Dispersionen synthetischer Hochpolymerer*, F. Hölscher, editorial
- 40

Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa, inducidas por radicales libres, se efectúan habitualmente de tal manera que se polimerizan los monómeros etilénicamente insaturados y se distribuyen de manera dispersa en el medio acuoso en forma de gotas de monómeros, utilizando conjuntamente agentes de dispersión y por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres. El presente método se distingue de este procedimiento solamente en el uso de una composición específica de monómeros.

Como monómeros A pueden emplearse en todos los alquenos, lineales o cíclicos, que tienen 5 a 12 átomos de C, preferiblemente 5 a 10 átomos de C y principalmente preferible 6 a 8 átomos de C, los cuales pueden copolimerizarse por radicales libres y los cuales no tienen otros elementos además de carbono e hidrógeno. Entre estos se cuentan, a manera de ejemplo, los alquenos lineales 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, 3,3-dimetil-2-isopropilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, 3-metilbuteno-2, penteno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-2, 2-metilpenteno-2, 3-metilpenteno-2, 4-metilpenteno-2, 2-etilpenteno-1, 3-etilpenteno-1, 4-etilpenteno-1, 2-etilpenteno-2, 3-etilpenteno-2, 4-etilpenteno-2, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, 3-etil-2-metilpenteno-1, 3,4,4-trimetilpenteno-2, 2-metil-3-etilpenteno-2, hexeno-1, 2-metilhexeno-1, 3-metilhexeno-1, 4-metilhexeno-1, 5-metilhexeno-1, hexeno-2, 2-metilhexeno-2, 3-metilhexeno-2, 4-metilhexeno-2, 5-metilhexeno-2, hexeno-3, 2-metilhexeno-3, 3-metilhexeno-3, 4-metilhexeno-3, 5-metilhexeno-3, 2,2-dimetilhexeno-3, 2,3-dimetilhexeno-2, 2,5-dimetilhexeno-3, 2,5-dimetilhexeno-2, 3,4-dimetilhexeno-1, 3,4-dimetilhexeno-3, 5,5-dimetilhexeno-2, 2,4-dimetilhexeno-1, hepteno-1, 2-metilhepteno-1, 3-metilhepteno-1, 4-metilhepteno-1, 5-metilhepteno-1, 6-metilhepteno-1, hepteno-2, 2-metilhepteno-2, 3-metilhepteno-2, 4-metilhepteno-2, 5-metilhepteno-2, 6-metilhepteno-2, hepteno-3, 2-metilhepteno-3, 3-metilhepteno-3, 4-metilhepteno-3, 5-metilhepteno-3, 6-metilhepteno-3, 6,6-dimetilhepteno-1, 3,3-dimetilhepteno-1, 3,6-dimetilhepteno-1, 2,6-dimetilhepteno-2, 2,3-dimetilhepteno-2, 3,5-dimetilhepteno-2, 4,5-dimetilhepteno-2, 4,6-dimetilhepteno-2, 4-etilhepteno-3, 2,6-dimetilhepteno-3, 4,6-dimetilhepteno-3, 2,5-dimetilhepteno-4, Octeno-1, 2-metilocteno-1, 3-metilocteno-1, 4-metilocteno-1, 5-metilocteno-1, 6-metilocteno-1, 7-metilocteno-1, octeno-2, 2-metilocteno-2, 3-metilocteno-2, 4-metilocteno-2, 5-metilocteno-2, 6-metilocteno-2, 7-metilocteno-2, octeno-3, 2-metilocteno-3, 3-metilocteno-3, 4-metilocteno-3, 5-metilocteno-3, 6-metilocteno-3, 7-metilocteno-3, octeno-4, 2-metilocteno-4, 3-metilocteno-4, 4-metilocteno-4, 5-metilocteno-4, 6-metilocteno-4, 7-metilocteno-4, 7,7-dimetilocteno-1, 3,3-dimetilocteno-1, 4,7-dimetilocteno-1, 2,7-dimetilocteno-2, 2,3-dimetilocteno-2, 3,6-dimetilocteno-2, 4,5-dimetilocteno-2, 4,6-dimetilocteno-2, 4,7-dimetilocteno-2, 4-etilocteno-3, 2,7-dimetilocteno-3, 4,7-dimetilocteno-3, 2,5-dimetilocteno-4, noneno-1, 2-metilnoneno-1, 3-metilnoneno-1, 4-metilnoneno-1, 5-metilnoneno-1, 6-metilnoneno-1, 7-metilnoneno-1, 8-metilnoneno-1, Noneno-2, 2-metilnoneno-2, 3-metilnoneno-2, 4-metilnoneno-2, 5-metilnoneno-2, 6-metilnoneno-2, 7-metilnoneno-2, 8-metilnoneno-2, noneno-3, 2-metilnoneno-3, 3-metilnoneno-3, 4-metilnoneno-3, 5-metilnoneno-3, 6-metilnoneno-3, 7-metilnoneno-3, 8-metilnoneno-3, Noneno-4, 2-metilnoneno-4, 3-metilnoneno-4, 4-metilnoneno-4, 5-metilnoneno-4, 6-metilnoneno-4, 7-metilnoneno-4, 8-metilnoneno-4, 4,8-dimetilnoneno-1, 4,8-dimetilnoneno-4, 2,8-dimetilnoneno-4, deceno-1, 2-metildeceno-1, 3-metildeceno-1, 4-metildeceno-1, 5-metildeceno-1, 6-metildeceno-1, 7-metildeceno-1, 8-metildeceno-1, 9-metildeceno-1, deceno-2, 2-metildeceno-2, 3-metildeceno-2, 4-metildeceno-2, 5-metildeceno-2, 6-metildeceno-2, 7-metildeceno-2, 8-metildeceno-2, 9-metildeceno-2, deceno-3, 2-metildeceno-3, 3-metildeceno-3, 4-metildeceno-3, 5-metildeceno-3, 6-metildeceno-3, 7-metildeceno-3, 8-metildeceno-3, 9-metildeceno-3, deceno-4, 2-metildeceno-4, 3-metildeceno-4, 4-metildeceno-4, 5-metildeceno-4, 6-metildeceno-4, 7-metildeceno-4, 8-metildeceno-4, 9-metildeceno-4, deceno-5, 2-metildeceno-5, 3-metildeceno-5, 4-metildeceno-5, 5-metildeceno-5, 6-metildeceno-5, 7-metildeceno-5, 8-metildeceno-5, 9-metildeceno-5, 2,4-dimetildeceno-1, 2,4-dimetildeceno-2, 4,8-dimetildeceno-1, undeceno-1, 2-metilundeceno-1, 3-metilundeceno-1, 4-metilundeceno-1, 5-metilundeceno-1, 6-metilundeceno-1, 7-metilundeceno-1, 8-metilundeceno-1, 9-metilundeceno-1, 10-metilundeceno-1, undeceno-2, 2-metilundeceno-2, 3-metilundeceno-2, 4-metilundeceno-2, 5-metilundeceno-2, 6-metilundeceno-2, 7-metilundeceno-2, 8-metilundeceno-2, 9-metilundeceno-2, 10-metilundeceno-2, undeceno-3, 2-metilundeceno-3, 3-metilundeceno-3, 4-metilundeceno-3, 5-metilundeceno-3, 6-metilundeceno-3, 7-metilundeceno-3, 8-metilundeceno-3, 9-metilundeceno-3, 10-metilundeceno-3, undeceno-4, 2-metilundeceno-4, 3-metilundeceno-4, 4-metilundeceno-4, 5-metilundeceno-4, 6-metilundeceno-4, 7-metilundeceno-4, 8-metilundeceno-4, 9-metilundeceno-4, 10-metilundeceno-4, undeceno-5, 2-metilundeceno-5, 3-metilundeceno-5, 4-metilundeceno-5, 5-metilundeceno-5, 6-metilundeceno-5, 7-metilundeceno-5, 8-metilundeceno-5, 9-metilundeceno-5, 10-metilundeceno-5, dodeceno-1, dodeceno-2, dodeceno-3, dodeceno-4, dodeceno-5 o dodeceno-6 así como los alquenos cíclicos ciclopenteno, 2-metilciclopenteno-1, 3-metilciclopenteno-1, 4-metilciclopenteno-1, 3-butilciclopenteno-1, vinilciclopentano, ciclohexeno, 2-metilciclohexeno-1, 3-metilciclohexeno-1, 4-metilciclohexeno-1, 1,4-dimetilciclohexeno-1, 3,3,5-trimetilciclohexeno-1, 4-ciclopentilciclohexeno-1, vinilciclohexano, ciclohepteno, 1,2-dimetilciclohepteno-1, cicloocteno, 2-metilcicloocteno-1, 3-metilcicloocteno-1, 4-metilcicloocteno-1, 5-metilcicloocteno-1, ciclónoneno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, biciclo[2.2.1]hepteno-2, 5-etilbiciclo[2.2.1]hepteno-2, 2-metilbiciclo[2.2.2]octeno-2, biciclo[3.3.1]noneno-2 o biciclo[3.2.2]noneno-6.

Preferiblemente, se hacen reaccionar los 1-alquenos, por ejemplo penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, undeceno-1, dodeceno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4-dimetilhexeno-1, 6,6-dimetilhepteno-1 o 2-metilocteno-1. Como monómero A se emplean ventajosamente un alqueno que tiene 6 a 8 átomos de C, preferiblemente una 1-alqueno que tienen 6 a 8 átomos de C. Principalmente se prefiere emplear hexeno-1, hepteno-1 u octeno-1. Obviamente también pueden emplearse en mezclas de los monómeros A mencionados antes.

Como monómeros B pueden usarse ésteres a base de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, que tiene 3 a 6 átomos de C, principalmente uno que tienen 3 o 4 átomos de C, principalmente ácido

acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; y de un alcohol que tiene 1 a 12 átomos de C, preferentemente de un alcohol que tienen 1 a 8 átomos de C y principalmente de un alcohol que tienen 1 a 4 átomos de C, tales como, principalmente, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, 2-metilpropanol-1, ter.-butanol, n-pentanol, 3-metilbutanol-1, n-hexanol, 4-metilpentanol-1, n-heptanol, 5-metilhexanol-1, n-octanol, 6-metilheptanol-1, n-nonanol, 7-metiloctanol-1, n-decanol, 8-metilnonanol-1, n-dodecanol, 9-metildecanol-1 o 2-etilhexanol-1. Preferentemente se emplean ésteres de metilo, etilo, -n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, 2-etilhexilo, o dodecilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres de dimetilo o de di-n-butilo de ácido fumárico y ácido maleico. Obviamente también pueden emplearse mezclas de los ésteres mencionados antes.

Como monómeros C se emplean opcionalmente ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de C y/o amidas de los mismos, tales como, principalmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, o acrilamida o metacrilamida. Obviamente también pueden emplearse mezclas de los monómeros C mencionados antes.

Como monómeros D que se diferencian de los monómeros A hasta C, pueden usarse a manera de ejemplo compuestos α,β -etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, monómeros viniloaromáticos como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o vinilotoluenos, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcoholes vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 18 átomos de C tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -mono- o dietilénicamente insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico y dienos conjugados que tienen 4 a 8 átomos de C tales como 1,3-butadieno e isopreno, además ácidos vinilosulfónicos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales hidrosolubles, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, metacrilato de 2-(N-ter.-butilamino)etilo, N-(3-N',N'-dimetilaminopropil)metacrilamida o metacrilato de 2-(1-imidazolín-2-onil)etilo. Otros monómeros D tienen al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados. Ejemplos de estos son monómeros que tienen dos residuos vinilo, dos monómeros que tienen dos residuos vinilideno así como dos monómeros que tienen dos residuos alqueno. En este caso son particularmente ventajosos los di-ésteres de alcoholes dihidricos con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados entre los cuales se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros de este tipo que tienen enlaces dobles etilénicamente insaturados, no conjugados, son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, acrilamida de metileno, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto también son de particular importancia los ésteres de hidroxialquilo de C₁-C₈ de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos tales como acrilato o metacrilato de glicidilo, diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Obviamente también pueden emplearse mezclas de monómeros D.

Sin embargo, para la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres es preferible emplear

1 a 49,99 % en peso de monómeros A, y

50 a 98,99 % en peso de monómeros B, así como

0,01 a 10 % en peso de monómeros C

Como monómeros A se emplean principalmente penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, 3-metilhexeno-1, 3-metilhepteno-1 y/o 3-metilocteno-1, como monómeros B se emplean principalmente acrilato de n-butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o acrilato de ter.-butilo y como monómeros C se emplean principalmente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico.

Principalmente para la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, se prefiere emplear

5 a 40 % en peso de penteno-1, hexeno-1 y/u octeno-1 [monómeros A], y

56 a 94,9 % en peso de acrilato de n-butilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o acrilato de ter.-butilo [monómeros B], así como

0,1 a 4 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico [monómeros C].

En tal caso, puede cargarse al menos una cantidad parcial de los monómeros A hasta D, respectivamente, en el medio acuoso de reacción y adicionar la cantidad residual que queda opcionalmente al medio acuoso de reacción

después de iniciar la reacción de polimerización por radicales libres, de manera discontinua en una porción, discontinua en varias porciones, así como continuamente con caudales constantes o variables. Pero también es posible cargar al menos una cantidad parcial del iniciador de polimerización por radicales libres en el medio acuoso de reacción, y calentar el medio acuoso de reacción resultante a la temperatura de polimerización y a esta temperatura adicionar los monómeros A hasta D al medio de reacción de manera discontinua en una porción, de modo discontinuo en varias porciones así como de manera continua con caudales constantes o variables. Principalmente se adicionan de manera ventajosa los monómeros A a D al medio acuoso de reacción en forma de una mezcla. La adición de los monómeros A hasta D se efectúa en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

De acuerdo con la invención, en el contexto del presente método, se utilizan conjuntamente medios de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa en el medio acuoso tanto las gotas de monómero, como también las partículas formadas de polímero y garantizan de este modo la estabilidad de la dispersión acuosa del polímero generado. Como medios de dispersión pueden considerarse tanto los emulsionantes como también los coloides de protección empleados habitualmente para realizar polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales libres.

Los coloides de protección adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos), derivados de gelatina o copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maléico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metal alcalino pero también homopolímeros y copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que portan grupos amino, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamidas. Una descripción detallada de otros coloides adecuados se encuentra en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volumen XIV/1, *Makromolekulare Stoffe* (Sustancias macromoleculares), editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

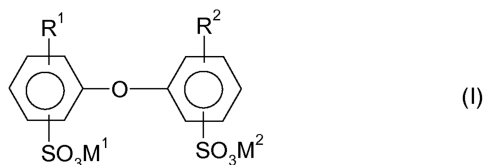
Obviamente también pueden emplearse mezclas de coloides de protección y/o emulsionantes. Con frecuencia en calidad de agentes de dispersión se emplean exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran por debajo de 1000, a diferencia de los coloides de protección. Éstos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Obviamente, en el caso de utilizar mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales tienen que ser compatibles entre sí, lo cual puede verificarse en caso de duda por medio de unos pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y también con emulsionantes no iónicos. Lo mismo es válido también para los emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos casi nunca son compatibles entre sí. Un resumen de los emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volumen XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

De acuerdo con la invención, no obstante, se utilizan principalmente emulsionantes en calidad de agentes de dispersión.

Los emulsionantes no iónicos usados más frecuentemente son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 80; residuo de alquilo: C₈ a C₃₆). Ejemplos de esto son las marcas Lutensol® A (alcoholes de C₁₂-C₁₄ etoxilados, grado de EO: 3 a 8), marcas Lutensol® AO (oxoalcoholes de C₁₃-C₁₅ etoxilados, grado de EO: 3 a 30), marcas Lutensol® AT (alcoholes grasos de C₁₆-C₁₈ etoxilados, grado de EO: 11 a 80), marcas Lutensol® ON (oxoalcoholes de C₁₀ etoxilados, grado de EO: 3 a 11) y las marcas Lutensol® TO (oxoalcoholes de C₁₃ etoxilados, grado de EO: 3 a 20) de la empresa BASF AG.

Emulsionantes aniónicos habituales son, por ejemplo, sales de metales alcalinos y amonio de sulfato de alquilo (residuo de alquilo: C₈ a C₁₂), hemiésteres de ácido sulfúrico (grado de EO: 4 a 30, residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilo-arilo-sulfónicos (residuo de alquilo: C₉ a C₁₈).

Como otros emulsionantes aniónicos se han mostrado adecuados además compuestos de la fórmula general (I)



En la cual R¹ y R² significan átomos de H o alquilo de C₄ a C₂₄ y no son simultáneamente átomos de H, y M¹ y M² pueden ser iones de metal alcalino y/o amonio. En la fórmula general (I) R¹ y R² significan preferiblemente residuos de alquilo lineales o ramificados con 6 a 13 átomos de C. Principalmente con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, en cuyo caso R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. M¹ y M² son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en cuyo caso particularmente se prefiere sodio. Particularmente son ventajosos los compuestos (I), en los

5 cuales M¹ y M² son sodio, R¹ significa un residuo de alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² significan un átomos de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un contenido de 50 a 90 % en peso del producto mono alquilado, como por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos (I) son conocidos en términos generales, por ejemplo a partir de la USA 4269749, y se encuentran disponibles en el comercio.

10 Emulsionantes catiónicos adecuados son por lo regular sales primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, que tienen un residuo alquilo de C₆ a C₁₈, de aralquilo de C₆ a C₁₈ o heterocíclico, de amonio, de alcanolamonio, de piridinio, de imidazolio, de oxazolio, de morfolinio, de tiazolinio, así como sales de óxidos de amina, de quinolinio, de isoquinolinio, de tropilio, de sulfonio y de fosfonio. A manera de ejemplo pueden mencionarse acetato de dodecilamonio o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los diferentes ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetilo-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-dodecilo-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-octilo-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N,N-diestearilo-N,N-dimetilamonio así como el surfactante gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato etoxilado de alquilo de cebo-N-metilamonio y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol® AC de BASF AG, con aproximadamente 12 unidades de óxido de etileno). Otros numerosos ejemplos se encuentran en H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es favorable si los contra-grupos tienen un mínimo de capacidad nucleofílica, tales como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos tales como, por ejemplo, acetato, trifluoroacetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato así como aniones conjugados de ácidos órgano-sulfónicos tales como, por ejemplo, sulfonato de metilo, sulfonato de trifluorometilo y sulfonato de para-tolueno, además tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetrakis(pentafluoro-fenil)borato, tetrakis[bis(3,5-trifluorometil)fenil]borato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimonato.

25 Los emulsionantes empleados preferiblemente como agentes de dispersión se emplean ventajosamente en una cantidad total $\geq 0,005$ y ≤ 10 % en peso, preferentemente $\geq 0,01$ y ≤ 5 % en peso, principalmente $\geq 0,1$ y ≤ 3 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de los monómeros.

La cantidad total de los coloides de protección empleados como agentes de dispersión o en lugar de los emulsionantes con frecuencia es $\geq 0,1$ y ≤ 10 % en peso y más frecuentemente $\geq 0,2$ y ≤ 7 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de los monómeros.

30 Sin embargo, se emplean preferiblemente emulsionantes aniónicos y/o no iónicos y de manera principalmente preferida emulsionantes aniónicos.

35 El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, se efectúa por medio de un iniciador de polimerización por radicales libres (iniciador de radicales libres). En teoría, puede tratarse de peróxidos pero también de compuestos azoicos. Obviamente también pueden considerarse sistemas iniciadores redox. Como peróxidos pueden emplearse en teoría peróxidos inorgánicos tales como peróxidos de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como sales de mono- o di- metal alcalino o amonio del ácido peroxodisulfúrico, tales como por ejemplo sus sales de mono- y di-sodio, -potasio o amonio o peróxidos orgánicos como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de ter.-butilo, de p-mentilo o de cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, como peróxidos de di-ter.-butilo o dicumilo. Como compuesto a sódico pueden usarse esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(amidinopropil)diclorhidrato (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agentes de oxidación para sistemas iniciadores redox se toman en consideración esencialmente los peróxidos ya mencionados. Como agentes de reducción correspondientes pueden emplearse compuestos de azufre con grados bajos de oxidación tales como sulfitos de metal alcalino, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrosulfitos de metal alcalino, por ejemplo hidrosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos de metal alcalino, tales como metabisulfito de potasio y/o de sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo sulfoxilato de formaldehído de potasio y/o de sodio, sales de metales alcalinos, especialmente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos, e hidrosulfuros de metales alcalinos tales como, por ejemplo, hidrosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes como sulfato de hierro (II), amoniosulfato de hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores como sorbosa, glucosa fructosa y/o dihidroxiacetona. Por lo regular, la cantidad del iniciador empleado de radicales libres respecto de la cantidad total de los monómeros es de 0,01 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3 % en peso y principalmente preferible 0,2 a 1,5 % en peso.

55 De acuerdo con la invención, se carga preliminarmente la cantidad total del iniciador de radicales en el medio acuoso de reacción. Pero también es posible opcionalmente hacer una carga inicial solamente de una cantidad parcial del iniciador de radicales libres en el medio acuoso de reacción y luego terminar de adicionar de modo continuó o discontinuo la cantidad total o la cantidad residual opcionalmente restante durante la polimerización en emulsión por radicales libres según la invención, según se requiera por el consumo.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se toman en consideración el intervalo completo desde 0 hasta 170 °C. En tal caso se aplican por lo regular temperaturas de 50 a 120°C, con frecuencia 60 a 110°C y más frecuentemente 70 a 100°C. La polimerización en

emulsión acuosa por radicales libres de la invención puede realizarse a una presión menor, igual o mayor a 1 bar (absoluto), de modo que la temperatura de polimerización puede acceder 100°C y alcanzar hasta 170°C. Preferentemente se polimerizan a presión elevada monómeros volátiles tales como, por ejemplo, 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, butadieno o cloruro de vinilo, en tal caso, la presión puede adoptar valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar o todavía más altos. Si las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo a presión subatmosférica, entonces se ajustan presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y más frecuentemente de 850 mbar (absolutos). La polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de la invención se realiza de manera ventajosa a 1 atm (1,01 bar absolutos) en una atmósfera de gas inerte talco como, por ejemplo, en nitrógeno o argón.

En teoría, el medio acuoso de reacción también puede comprender cantidades inferiores solventes orgánicos hidrosolubles tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etcétera. Sin embargo, el proceso de la invención se realiza en ausencia de tales solventes.

Junto con los componentes mencionados previamente también pueden emplearse de modo opcional compuestos de transferencia de cadenas de radicales, a fin de reducir o de controlar el peso molecular de los polímeros que pueden obtenerse mediante la polimerización. En tal caso pueden usarse esencialmente compuestos alifáticos y/o aralifáticos de halógeno tales como, por ejemplo, cloruro de n-butilo, bromuro de n-butilo, yoduro de n-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroformo, bromo formo, bromotricloro-metano, dibromo-dicloro-metano, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, tiocompuestos orgánicos tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, tales como, por ejemplo, etantio, n-propantio, 2-propantio, n-butantio, 2-butantio, 2-metilo-2-propantio, n-pentantio, 2-pentantio, 3-pentantio, 2-metilo-2-butantio, 3-metilo-2-butantio, n-hexantio, 2-hexantio, 3-hexantio, 2-metilo-2-pentantio, 3-metilo-2-pentantio, 4-metilo-2-pentantio, 2-metilo-3-pentantio, 3-metilo-3-pentantio, 2-etilobutantio, 2-etilo-2-butantio, n-heptantio y sus compuestos isoméricos, n-octantio y sus compuestos isoméricos, n-nonantio y sus compuestos isoméricos, n-decantio y sus compuestos isoméricos, n-undecantio y sus compuestos isoméricos, n-dodecantio y sus compuestos isoméricos, n-tridecantio y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos tales como, por ejemplo, 2-hidroxietantio, tioles aromáticos como bencenotio, orto-, meta-, o para-metilbencenotio, así como todos los otros compuestos de azufre descritos en *Polymer Handbook* tercera edición, 1989, J. Brandrup y E.H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados como ácido oleico, dienos con enlaces dobles no conjugados tales como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno fácilmente extraíbles, como por ejemplo tolueno. Pero también es posible emplear mezclas de compuestos de transferencia de cadenas de radicales libres previamente mencionados que no interfieren entre sí.

La cantidad total opcionalmente empleada de los compuestos de transferencia de cadena de radicales libres, respecto de la cantidad total de monómeros, por lo regular es $\leq 5\%$ en peso, con frecuencia $\leq 3\%$ en peso y más frecuentemente $\leq 1\%$ en peso.

Es favorable si se introduce una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadenas de radicales libres empleado opcionalmente al medio de reacción antes de iniciar la polimerización por radicales libres. Además, una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto de transferencia de cadenas de radicales libres puede introducirse al medio acuoso de reacción de manera ventajosa incluso conjuntamente con los monómeros A hasta D durante la polimerización.

Los polímeros que pueden obtenerse según el proceso de la invención en teoría pueden tener temperaturas de transición vítrea de -70 a +150°C, con frecuencia de -30 a +100°C y más frecuentemente -20 a +50°C. Con frecuencia se seleccionan los monómeros A hasta D de tal manera que se formen polímeros con un valor de $T_g \leq +10^\circ\text{C}$, $\leq 0^\circ\text{C}$, $\leq -10^\circ\text{C}$, $\leq -20^\circ\text{C}$, $\leq -30^\circ\text{C}$, $\leq -40^\circ\text{C}$ o $\leq -50^\circ\text{C}$. Pero también pueden producirse polímeros cuyas temperaturas de transición vítrea se encuentren entre -70 y +10°C, entre -60 y -10°C o entre -50 y -20°C. Por temperatura de transición vítrea se entiende aquí la temperatura de punto medio según ASTM D 3418-82, determinada mediante termo análisis diferencial (DSC) [cf. También *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel en *Farbe und Lack*, 82, páginas 125 a 134, 1976].

De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*, volumen. 19, página 18, 4. Edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débilmente ramificados, a lo sumo, es válida en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en la cual $x^1, x^2, \dots x^n$ son las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos respectivamente solamente de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de la mayoría de los monómeros etilénicamente insaturados son conocidas (o pueden determinarse experimentalmente de una manera sencilla, conocida per se) y se encuentran listadas, por ejemplo, en J. Brandrup, E.H. Immergut,

Polymer Handbook primera edición J. Wiley, Nueva York, 1966, 2 segunda edición J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3 tercera edición J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992.

5 De manera opcional, la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, también puede realizarse en presencia de una semilla de polímero, por ejemplo en presencia de 0,01 a 3 % en peso, con frecuencia de 0,02 a 2 % en peso y más frecuentemente de 0,04 a 1,5 % en peso de una semilla de polímero, cada caso respecto de la cantidad total de los monómeros.

10 Una semilla de polímero se emplea principalmente cuando el tamaño de partícula de las partículas poliméricas producidas por medio de polimerización en emulsión acuosa por radicales libres debe ajustarse de manera dirigida (véase para esto, por ejemplo, US-A 2,520,959 y US-A 3,397,165).

15 Principalmente se emplea una semilla de polímero cuyas partículas de semilla de polímero presenten una distribución estrecha de tamaño de partícula y diámetros promedios ponderados $D_w \leq 100$ nm, con frecuencia ≥ 5 nm a ≤ 50 nm y más frecuentemente ≥ 15 nm a ≤ 35 nm. La determinación de los diámetros de partícula promedios ponderados es conocida por el experto en la materia y se efectúa por ejemplo mediante los métodos de la ultracentrifugación analítica. Por diámetros de partícula medios ponderados en este documento se entiende el valor de D_{w50} determinados según los métodos de la ultracentrifugación analítica (cf. al respecto S.E. Harding et al., *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Gran Bretaña 1992, capítulo 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

20 Por una distribución estrecha de tamaño de partícula en el contexto de este documento se entiende cuando la proporción de los diámetros de partícula medios ponderados determinados por el método de ultracentrifugación analítica D_{w50} y diámetros de partícula medios en número D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] es $\leq 2,0$, preferiblemente $\leq 1,5$ y principalmente preferible $\leq 1,2$ o $\leq 1,1$.

25 Habitualmente, la semilla de polímero se emplea en forma de una dispersión acuosa de polímero. Los datos de cantidades previamente mencionadas se refieren en este caso al contenido de sólidos del polímero en la dispersión acuosa de semilla de polímero; por lo tanto, se refieren a la cantidad total de los monómeros como partes en peso de sólidos de semilla de polímero.

30 Si se usa una semilla de polímero, entonces se emplea de manera ventajosa una semilla de polímero extraño. A diferencia de una, así llamada, semilla de polímero in situ, la cual se prepara antes de iniciar propiamente la polimerización en emulsión en el recipiente de reacción, y la cual presenta la misma composición monomérica que el polímero preparado mediante la polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, que se efectúa a continuación, por una semilla de polímero extraño se entiende una semilla de polímero que había sido producida en un paso de reacción separado y su composición monomérica es distinta de la del polímero producido por polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, lo cual no significa nada diferente que para producir el polímero extraño y para producir la dispersión acuosa de polímero se emplean distintos monómeros o mezclas de monómeros con distinta composición. La preparación de una semilla de polímero extraño es corriente para el experto en la materia y se efectúa habitualmente de tal manera que se cargue inicialmente en un recipiente de reacción una cantidad relativamente pequeña de monómeros, así como una cantidad relativamente grande de emulsionantes y a una temperatura de reacción se adiciona una cantidad suficiente del iniciador de polimerización.

40 De acuerdo con la invención se prefiere emplear una semilla extraña de polímero con una temperatura de transición vítrea $\geq 50^\circ\text{C}$, con frecuencia $\geq 60^\circ\text{C}$ o $\geq 70^\circ\text{C}$ y más frecuentemente $\geq 80^\circ\text{C}$ o $\geq 90^\circ\text{C}$. Principalmente se prefiere una semilla de polímero de poliestireno o una de polimetacrilato de metilo.

45 La cantidad total de semilla de polímero extraño puede cargarse inicialmente en el recipiente de reacción antes de comenzar con la adición de los monómeros A hasta D. Pero también es posible cargar inicialmente en el recipiente de reacción sólo una cantidad parcial de la semilla de polímero extraño antes de comenzar la adición de los monómeros A hasta D y terminar de adicionar la cantidad residual restante durante la polimerización. Si se requiere, también puede adicionarse la cantidad total de semilla de polímero en el transcurso de la polimerización. La cantidad total de semilla de polímero extraño se carga en el recipiente de reacción inicialmente de manera preferencial antes de iniciar la adición de los monómeros A hasta D.

50 La dispersión acuosa de polímero obtenida de acuerdo con la invención presenta habitualmente un contenido de sólidos del polímero de ≥ 10 y ≤ 80 % en peso, con frecuencia ≥ 20 y ≤ 70 % en peso y más frecuentemente ≥ 25 y ≤ 60 % en peso, cada caso respecto de la dispersión acuosa de polímero. El diámetro de partícula medio, determinado mediante dispersión de luz cuasi-elástica (ISO-Norm 13 321) (promedio z acumulado) se encuentra por lo regular entre 10 y 2000 nm, con frecuencia entre 20 y 1000 nm y más frecuentemente en entre 100 y 700 nm o 100 a 400 nm.

55

- En el caso de las dispersiones acuosas obtenidas del polímero con frecuencia se reducen los contenidos residuales de monómeros no convertidos así como de otros compuestos con punto de ebullición bajos mediante métodos químicos y/o físicos también conocidos por el experto en la materia [véanse, por ejemplo, EP-A 771328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y 198 47 115].
- 5
- Pero también existe la posibilidad de incorporar el componente B) en sustancia durante la fabricación con A), es decir separar el solvente e incorporar el sólido.
- Como componente C, las composiciones de moldeo según la invención contienen 0 a 40, preferiblemente desde 1 a 30, y principalmente 1 a 15 % en peso, respecto del peso total de las composiciones de moldeo, de un copolímero o de una mezcla de dos o más copolímeros diferentes que contienen monómeros vinilo-aromáticos. Se prefieren copolímeros a base de estireno o estirenos sustituidos y nitrilos insaturados.
- 10
- Composiciones de moldeo particularmente preferidas según la invención contienen al componente C en fracciones de 2 a 50 % en peso, respecto del peso total de las composiciones de moldeo.
- Como copolímeros se toman en consideración copolímeros aleatorios y también de bloques. Ejemplos de copolímeros adecuados son poliestireno-co-acrilonitrilo o terpolímeros a base de estireno, acrilonitrilo y N-fenilmaleinimida o copolímeros que contienen grupos de oxazolina.
- 15
- Los copolímeros C están compuestos de manera particularmente preferida de
- c1) 60 a 95 % en peso, preferentemente 65 a 85 % en peso de estireno o estirenos sustituidos de la fórmula general I o sus mezclas y
- 20
- c2) 5 a 40 % en peso, preferentemente 15 a 35 % en peso de al menos un nitrilo insaturado, preferiblemente acrilonitrilo o metacrilonitrilo o sus mezclas.
- Los copolímeros C son similares a una resina, termoplásticos y libres de caucho. Copolímeros C particularmente preferidos son aquellos de estireno y acrilonitrilo, de α -metilestireno y acrilonitrilo o de estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo.
- 25
- Tales copolímeros se generan con frecuencia durante la polimerización por injerto para la producción de los componentes B como subproductos, particularmente cuando se insertan grandes cantidades de monómeros a pequeñas cantidades de caucho.
- Los copolímeros C son conocidos per se y pueden prepararse mediante polimerización por radicales libres, principalmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución y en masa. Presentan índices de viscosidad en el intervalo de 40 a 160, preferiblemente 60 a 110 ml/g (medidos en una solución al 0,5 % en peso en dimetilformamida a 23°C); esto corresponde a pesos moleculares medios M_w (valor medio ponderado) de 40 000 a 2 000 000.
- 30
- De acuerdo con una de las modalidades preferidas, los polímeros C se basan en un compuesto aromático de vinilo (c1) y en calidad de unidades (c2) contienen anhídridos de ácido dicarboxílico (c21) o dicarboxiimidias (c22) o mezclas de c21) y c22) y unidades (c3) que se derivan de otros monómeros que no contienen grupos que reaccionan con los grupos extremos de la poliamida, o reaccionan sólo que mucho más lento.
- 35
- De acuerdo con esta modalidad, la fracción de las unidades c1) es preferiblemente de 50 a 85, principalmente de 60 a 80 % en peso. De manera muy particularmente preferida, los copolímeros C) contienen desde 65 hasta 78% en peso de unidades que se derivan de compuestos aromáticos de vinilo. El porcentaje en peso se refiere respectivamente al peso total de c1) a c3).
- 40
- El contenido de las unidades c21), que se derivan de los anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, es preferiblemente de 0,3 a 25 % en peso. Los copolímeros C) con esencialmente menos de 0,3 % en peso, por ejemplo aquellos con menos de 0,1 % en peso de las unidades c21) en términos generales no son suficientemente reactivos. Aquellos con esencialmente más de 25% en peso en su mayoría ya no pueden procesarse bien ya que
- 45
- tienen un fuerte efecto de reticulación. De manera preferida, los copolímeros C) contienen desde 0,5 a 15 % en peso, principalmente desde 0,7 a 10 % en peso, muy particularmente preferible desde 0,8 a 5 % en peso c21), por ejemplo desde 1 a 3 % en peso c21). Los porcentajes en peso se refieren en este caso respectivamente al peso total de las unidades c1) a c3).
- En lugar de o, tal como se prefiere, adicionalmente a las unidades c21), los copolímeros C) pueden contener además las unidades c22) las cuales se derivan de dicarboxiimidias α,β -insaturadas, principalmente cíclicas. En
- 50
- términos generales, éstas están contenidas en los copolímeros C) desde 0 hasta 49, 7 % en peso. Copolímeros C)

preferidos contienen desde 0 a 39,5 % en peso c22), principalmente desde 0 a 34,2 % en peso, en cuyo caso los porcentajes en peso se refieren respectivamente al peso total de las unidades c1 a c3).

5 Si los copolímeros no contienen c22), los copolímeros C) pueden comprender además 14,7 a 40 % en peso, preferiblemente 19,5 a 35 % en peso, principalmente 21,3 a 33 % en peso de unidades c3), respecto del peso total de las unidades c1) a c3), las cuales se derivan de otros compuestos polimerizables por radicales libres.

Como compuestos aromáticos de vinilo c1) se toman en consideración, ante todo, estireno y derivados de estireno. Entre los derivados de estireno adecuados se cuentan α -metiloestireno o derivados de estireno sustituidos en el núcleo aromático tales como vinilotolueno, t-butiloestireno o cloroestireno. Obviamente también pueden emplearse mezclas de diferentes compuestos aromáticos de vinilo. De manera muy particularmente preferida se utiliza estireno.

10 Entre los anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados preferidos c21) se cuentan los cíclicos y específicamente aquellos con 2 a 20 átomos de carbono. El enlace doble puede ser exocíclico como también endocíclico. Entre estos se prefieren de modo particular el anhídrido de ácido maleico, el anhídrido de ácido metilmaleico o el anhídrido de ácido itacónico. Asimismo pueden utilizarse mezclas de diferentes anhídridos de ácidos carboxílicos. Muy particularmente se emplea solamente anhídrido de ácido maleico.

15 En general, las dicarboxiimidias α,β -insaturadas c22) corresponden a los anhídridos de ácido dicarboxílico ya mencionados. El sustituyente en el nitrógeno es por lo regular un alquilo de C₁ a C₂₀, cicloalquilo de C₄ a C₂₀, alquilo de C₁ a C₁₀-arilo de C₆ a C₁₈ o un residuo arilo de C₆ a C₁₈.

20 Los residuos de alquilo pueden ser lineales o también ramificados y estar interrumpidos con uno o varios átomos de oxígeno, en cuyo caso los átomos de oxígeno no están unidos directamente con los átomos de nitrógeno ni con otro átomo de oxígeno. Entre estos residuos de alquilo se cuentan metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-decilo y n-dodecilo. Los residuos de cicloalquilo pueden ser no sustituidos como también sustituidos. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo tales como metilo o etilo. Como ejemplos de residuos de cicloalquilo pueden mencionarse ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y p-metilciclohexilo. Los grupos alquilo de los residuos de alquilo arilo pueden ser lineales o también ramificados y los residuos de alquilarilo también pueden tener sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes de este tipo son grupos alquilo tales como metilo o etilo, eso también átomos de halógeno como cloro, bromo. Como residuos de alquilarilo pueden utilizarse, por ejemplo, bencilo, etilfenilo o p-clorobencilo. Asimismo, los residuos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, en cuyo caso los grupos alquilo tales como metilo o etilo o los átomos de halógeno como cloro, bromo son sustituyentes adecuados, por ejemplo. Los residuos arilo preferidos incluyen fenilo y naftilo. Los residuos muy particularmente preferidos son ciclohexilo o fenilo.

A manera de ejemplo de las unidades c3) pueden mencionarse aquí el ácido acrílico y los derivados de ácido acrílico tales como ácido metacrílico, acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo o metacrilato de ciclohexilo o nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo. También se toman en consideración mezclas de estos monómeros. Muy particularmente se prefieren utilizar acrilonitrilo solo.

35 Como copolímeros C) preferidos de esta modalidad pueden mencionarse a manera de ejemplo aquellos con la siguiente composición:

Copolímeros que contienen

c1) de 50 a 85, preferiblemente de 60 a 81 % en peso de estireno,

c2) de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5 % en peso de anhídrido de ácido maleico y

40 c3) de 14,5 a 40, preferiblemente de 18 a 35 % en peso de acrilonitrilo

en cuyo caso las fracciones de c1) a c3) suman 100 % en peso.

45 Los copolímeros C) de esta modalidad contienen las unidades c1) a c3) preferiblemente en una distribución aleatoria. Por lo regular, los copolímeros C) tienen pesos moleculares M_w (valor medio ponderado) de 30 000 a 500 000, preferentemente 50 000 a 250 000, principalmente 70 000 a 200 000 g/mol, determinados por medio de GPC con tetrahidrofurano (THF) como medio de elución y estándar de poliestireno para calibración.

50 Los copolímeros C) de esta modalidad pueden producirse, por ejemplo, polymerizando los monómeros correspondientes mediante radicales libres. En tal caso, la reacción puede realizarse tanto de suspensión o emulsión, como también en solución o en sustancia, en cuyo caso se prefiere esta última. La reacción por radicales libres puede iniciarse en general con los métodos habituales, tales como la luz o preferiblemente con iniciadores de radicales libres tales como peróxidos, por ejemplo peróxido de benzoilo. También es posible la polimerización iniciada térmicamente.

- Además, los copolímeros C) de esta modalidad también pueden producirse haciendo reaccionar entre sí primero los componentes c1), c21) y opcionalmente c3) en una reacción por radicales libres y a continuación los grupos anhídrido contenidos en el producto de la reacción se transfieren parcialmente a grupos imida con las aminas primarias correspondientes o amoniaco, de tal modo que se generan las unidades c22). Esta reacción se realiza por lo regular en presencia de una amina terciaria como catalizador a temperaturas de 80 a 350°C.
- De acuerdo con otra modalidad preferida, los copolímeros C contienen, en lugar de las unidades c21) o c22) o sus mezclas, unidades (c23), que se derivan de un monómero insaturado el cual contiene un grupo epoxi. Las unidades c23) también pueden basarse en una mezcla de dos o más monómeros diferentes de este tipo. Los monómeros pueden tener uno o también dos o más grupos epóxicos. Particularmente se prefiere utilizar metacrilato de glicidilo solo.
- Entre los copolímeros C) preferido de esta modalidad se cuentan copolímeros que contienen
- c1) de 65 a 85, preferiblemente de 70 a 80 % en peso de estireno,
- c23) de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 5 % en peso de metacrilato de glicidilo y
- c3) de 14,5 a 34,5 % en peso, preferiblemente de 19 a 29 % en peso de acrilonitrilo,
- en cuyo caso las fracciones de c1) a c3) suman 100 % en peso.
- Los copolímeros C) de esta modalidad pueden producirse, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión en alcohol polivinílico, en presencia de un iniciador peróxido.
- Los copolímeros C) de esta modalidad tienen por lo regular pesos moleculares (valor medio ponderado M_w), en el rango de 50 000 a 1 000 000, preferiblemente de 70 000 a 500 000 g/mol, determinado de acuerdo con GPC con THF en calidad de agente de elución, en comparación con un estándar de poliestireno.
- Como componentes D) las composiciones de moldeo según la invención contienen 0 a 70, preferentemente hasta 40 % en peso de otros aditivos.
- Como componentes D), las composiciones de moldeo según la invención contienen 0 a 3, preferiblemente 0,05 a 3, más preferentemente 0,1 a 1,5 y principalmente 0,1 a 1 % en peso de un lubricante.
- Se prefieren sales de Al, metales alcalinos, alcalinotérreos, o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferentemente con 14 a 44 átomos de C.
- Los iones metálicos son preferiblemente de metales alcalinotérreos y de Al, en cuyo caso particularmente se prefieren Ca o Mg.
- Las sales metálicas preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.
- También pueden emplearse mezclas de diferentes sales, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.
- Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o bifuncionales. Como ejemplos pueden mencionarse ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y particularmente preferible ácido esteárico, ácido cáprico y ácido montánico (mezcla de los ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).
- Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetra-hídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefieren glicerina y pentaeritritol.
- Las aminas alifáticas pueden ser mono- o tri-funcionales. Ejemplos de estas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, en cuyo caso particularmente se prefieren etilendiamina y hexametildiamina. Ésteres o amidas preferidas son de manera correspondiente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetrastearato de pentaeritritol.
- También pueden emplearse mezclas de diferentes ésteres o amidas, o ésteres con amidas en combinación, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.
- Como otros componentes D) pueden estar contenidos los estabilizantes térmicos de composiciones de moldeo según la invención, o antioxidantes o sus mezclas, seleccionados del grupo de los compuestos de cobre, fenoles estéricamente impedidos, aminas alifáticas estéricamente impedidas y/o aminas aromáticas.

Compuestos de cobre se encuentran contenidos en las composiciones de moldeo según la invención hasta en 0,05 a 3, preferentemente 0,1 a 1,5 y principalmente 0,1 a 1 % en peso, preferentemente como haluro de Cu(I), principalmente en mezcla con un haluro de metal alcalino, preferentemente KJ, principalmente en la proporción 1 : 4, o un fenol estéricamente impedido o una estabilizante de amina o sus mezclas.

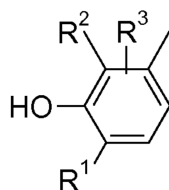
- 5 Como sales de cobre monovalente preferentemente se consideran acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Se encuentran contenidas en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferentemente 10 a 250 ppm, respecto de la poliamida.

- 10 Las propiedades ventajosas se obtienen principalmente si el cobre se encuentra presente en distribución molecular en la poliamida. Esto se logra cuando a la composición de moldeo se adiciona un concentrado que contiene poliamida, una sal del cobre monovalente y un haluro de metal alcalino en forma de una solución sólida, homogénea. Un concentrado típico se compone, por ejemplo, de 79 a 95 % en peso de poliamida y 21 a 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de cobre en la solución homogénea sólida se encuentra preferiblemente 0,3 a 3, principalmente entre 0,5 y 2 % en peso, respecto del peso total de la solución y la proporción molar de yoduro de cobre (I) a yoduro de potasio se encuentra entre 1 y 11,5, preferentemente entre 1 y 5.

Poliamidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, principalmente poliamida 6 y poliamida 6.6.

Cómo fenoles estéricamente impedidos son adecuados en teoría todos los compuestos con estructura fenólica que presenten en el anillo fenólico al menos un grupo estéricamente exigentes.

- 20 Preferentemente se toman en consideración compuestos de la fórmula



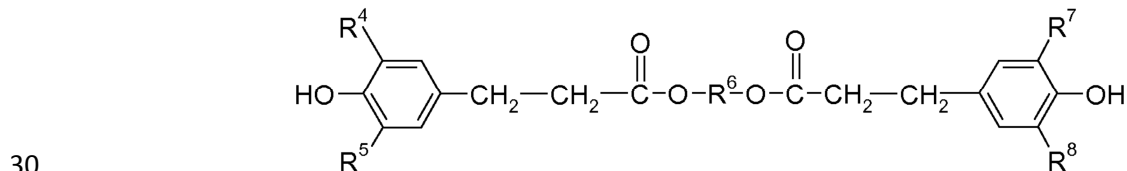
En la cual:

- 25 R¹ y R² significan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, en cuyo caso los residuos R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y R³ significa un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

Los antioxidantes del tipo mencionado se describen, por ejemplo, en la DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617).

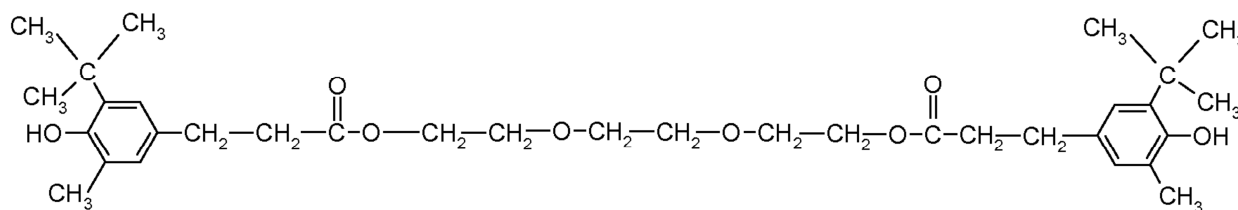
Otro grupo de fenoles estéricamente impedido, preferidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, principalmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Compuestos particularmente preferidos de esta clase son compuestos de la fórmula

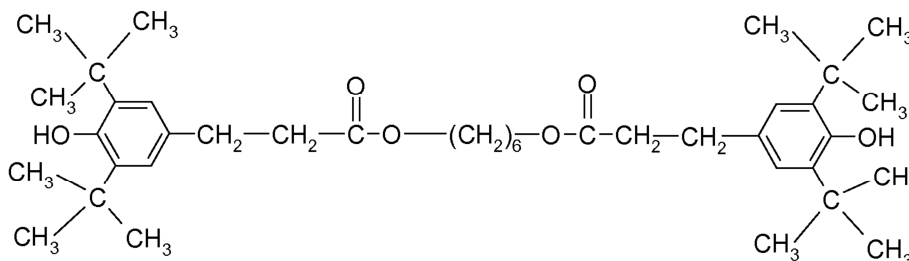


En la cual R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ representan de modo independiente uno de otro grupos alquilo de C₁-C₈, los cuales pueden estar sustituidos por su parte (al menos uno de estos es un grupo estéricamente exigente) y R⁶ significa un residuo alifático bifuncional con 1 a 10 átomos de C, el cual también puede tener enlaces C-O en la cadena principal.

Compuestos preferidos que corresponden a esta fórmula son



(Irganox® 245 de Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 de Ciba-Geigy)

5 A manera de ejemplo pueden mencionarse en total como fenoles estéricamente impedidos:

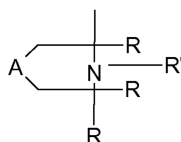
2,2'-metileno-bis-(4-metilo-6-ter.-butilfenol), 1,6-hexandiol-bis[3-(3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxifenil)-propionato],
 pentaeritritilo-tetrakis-[3-(3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxifenil)-propionato], distearilo-3,5-di-ter.-butilo-4-
 hidroxibenzilfosfonato, 2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo-[2.2.2]oct-4-ilo-metilo-3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxihidrocina-
 10 di-ter.-butilo-4-hidroxifenilo-3,5-distearilo-tiotriazolamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-ter.-butilfenil)-5-
 clorbenzotriazol, 2,6-di-ter.-butilo-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetilo-2,4,6-tris-(3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxibenzil)-
 benceno, 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-ter.-butilfenol), 3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxibenzilo-dimetilamina.

Como particularmente efectivos se han mostrado y por lo tanto se usan de modo preferente 2,2'-metileno-bis-(4-
 metilo-6-ter.-butilfenol), 1,6-hexandiol-bis-(3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), pentaeritritilo-
 15 tetrakis-[3-(3,5-di-ter.-butilo-4-hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexametileno-bis-3,5-di-ter.-butilo-4-
 hidroxihidrocina-
 20 mido (Irganox® 1098) y el previamente descrito Irganox® 245 de Ciba Geigy, el cual es particularmente bien adecuado.

Los antioxidantes fenólicos que pueden emplearse individualmente o como mezclas, se encuentran contenidos en una cantidad de 0,05 hasta 3 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, principalmente 0,1 a 1 % en peso, respecto del peso total de las composiciones de moldeo A) a D).

20 En algunos casos se han mostrado ventajosos los fenoles estéricamente impedidos con no más de un grupo estéricamente impedido en posición orto hacia el grupo hidroxilo fenólico; principalmente al evaluar la estabilidad del color durante el almacenamiento luz difusa durante lapsos de tiempo largos.

Los estabilizadores amínicos pueden estar contenidos en las composiciones de moldeo según la invención de 0 a 3, preferiblemente 0,01 a 2, preferentemente 0,05 a 1,5 % en peso de un estabilizador de amina. Preferentemente son adecuados los compuestos de amina estéricamente impedidos. Se toman en consideración, por ejemplo, compuestos de la fórmula



En la cual

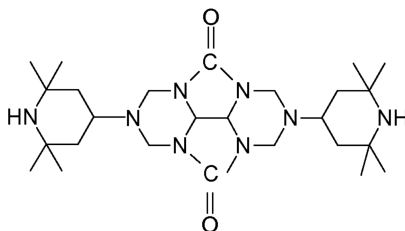
R significa residuos de alquilo iguales o diferentes,

30 R' significa hidrógeno o un residuo de alquilo y

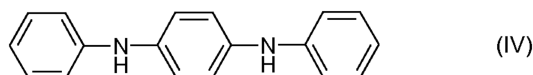
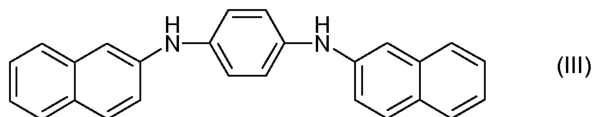
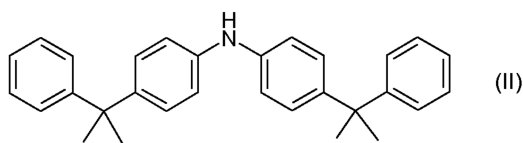
A significa una cadena de alquileo de 2 o 3 miembros, opcionalmente sustituida.

Componentes preferidos son derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, tales como:

- 4-Acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Ariloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 5 4-Benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-Benzoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4-(Fenilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin.
- 10 También son adecuados
 bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)oxalato,
 bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)malonato,
 bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)adipato,
 bis(1,2,2,6,6-pentametilo-piperidil)sebacato,
- 15 bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)tereftalato,
 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)etano,
 bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)hexametileno-1,6-dicarbamato,
 bis(1-metilo-2,2,6,6-tetrametilo-4-dipiperidil)adipat y
 tris(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)benzeno-1,3,5-tricarboxilato.
- 20 Además, son adecuados los derivados de piperidina con alto peso molecular tales como el polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilo-7-piperidinetanol o poli-6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino-1,3,5-triazin-2,4-diil(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidinil)imino, 1,6-hexandiil(2,2,6,6-tetrametilo-14-piperidinil)imino, donde bis(2,2,6,6-tetrametilo-4-piperidil)-sebacato es particularmente bien adecuado.
- 25 Compuestos de este tipo pueden obtenerse en el comercio bajo la denominación Tinuvin® o Chimasorb® (marca registrada de Ciba-Spezialitätenchemie GmbH).
- Como otro compuesto de amina particularmente preferido puede mencionarse Uvinul® 4049 H de BASF AG:



- 30 Ejemplos particularmente preferidos de estabilizantes que pueden emplearse según la invención también son aquellos a base de aminas aromáticas secundarias tales como productos de adición (aductos) de fenilendiamina con acetona (Naugard® A), aductos de fenilendiamina con linoleno, Naugard® 445 (II), N,N'-dinaftilo-p-fenilendiamina (III), N-fenilo-N'-ciclohexilo-p-fenilendiamina (IV) o mezclas de dos o más de los mismos

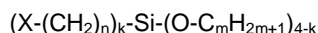


5 Como materiales de carga de D) en forma de fibras o de partículas pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, sílice amorfa, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, los cuales se emplean en cantidades de hasta 40 % en peso, principalmente 1 a 15 % en peso.

10 Como materiales de carga en forma de fibras que se prefieren pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en cuyo caso particularmente se prefieren fibras de vidrio o E- vidrio. Éstas pueden usarse en forma de fibras para hilar o vidrio partido en las formas comercialmente disponibles.

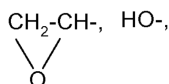
Los materiales de carga en forma de fibras pueden ser tratados previamente en su superficie con un compuesto de silano para mejorar la compatibilidad con los termoplásticos.

Los compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



15 en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH₂-,



n es un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4

m es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2

20 k es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

Compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes que contienen un grupo glicídilo en calidad de sustituyente X.

25 Los compuestos de silanos se emplean en general en cantidades de 0,01 a 2, preferentemente 0,025 a 1,0 y principalmente 0,05 a 0,5 % en peso (respecto de los materiales de carga en forma de fibras) para el recubrimiento de las superficies.

También son adecuados los materiales minerales de carga en forma de agujas o aciculares.

30 Por materiales de carga minerales aciculares se entiende en el contexto de la invención un material de carga mineral con carácter acicular fuertemente destacado. Como ejemplo pueden mencionarse wolastonita acicular. El material tiene preferiblemente una proporción L/D-(longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede tratarse previamente de manera opcional con los compuestos de silano ya mencionados; sin embargo, el tratamiento previo no es obligatoriamente requerido.

35 Como otros materiales de carga pueden mencionarse caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y creta, así como adicionalmente nanomateriales de carga con forma laminar o acicular, preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 10 %. Para esto se emplean preferiblemente boehmita, bentonita, montmorilonita, vermiculita, hectorita y laponita. A fin de obtener una buena compatibilidad de los nanomateriales de carga laminares con los aglutinantes orgánicos, los nanomateriales de carga laminares se modifican orgánicamente de acuerdo con el estado de la técnica. La adición

de los nanomateriales laminares o aciculares a los nanocompuestos de la invención conduce a un incremento adicional de la fuerza mecánica.

- 5 Principalmente se utiliza talco el cual es un silicato hidratado de magnesio de la composición $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ o $3 MgO_4SiO_2 \cdot H_2O$. Estos, así llamados, filosilicatos de tres capas tienen una estructura cristalina triclinica, mono clinica o rómbica con hábito laminar. Pueden estar presentes otros elementos a nivel de trazas como Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, en cuyo caso el grupo O H puede reemplazarse parcialmente por fluoruro.

Particularmente se prefiere emplear talco cuyos tamaño de partícula sean en un 99,5 % < 20 μm . La distribución de tamaño de partícula se determina habitualmente mediante análisis de sedimentación y es preferiblemente de:

- <20 μm 99, 5% en peso
- 10 <10 μm 99% en peso
- <5 μm 85% en peso
- <3 μm 60% en peso
- <2 μm 43% en peso

Los productos de este tipo se encuentran disponibles en el comercio como Micro-Talc I.T. extra (Omya).

- 15 Como otros componentes D), las composiciones termoplásticas de moldeo según la invención pueden contener auxiliares de procesamiento habituales tales como estabilizantes, agentes de retraso de oxidación, otros agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, colorantes como tintes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, ignífugos, etcétera.

- 20 Ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos son fosfitos y otras aminas (por ejemplo TAD), hidroquinonas, diversos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1% en peso, respecto del peso de las composiciones termoplásticas de moldeo.

Como estabilizantes UV que se utilizan en cantidades de hasta 2% en peso respecto de la composición de moldeo, pueden mencionarse diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

- 25 Colorantes que pueden adicionarse son momentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, azul ultramarina, óxido de hierro y negro de carbón y/o grafito, otros pigmentos orgánicos tales como ftalocianina, quinacridonas, perileno así como tintes tales como nigrosina y antraquinonas.

También es posible usar agentes ignífugos, por ejemplo fósforo rojo.

Como agentes de nucleación pueden usarse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

- 30 Las composiciones termoplásticas de moldeo según la invención pueden prepararse mediante procesos conocidos per se, mezclando los componentes de partida en equipo de mezclado convencional tal como extrusores de tornillo, mezcladores de Brabender o molinos Banbury y mediante extrusión subsiguiente. Después de la extrusión, el material extrudido se enfría y se tritura. También pueden mezclarse previamente componentes individuales y luego adicionar los materiales de partida restante de manera individual y/o también en forma de mezclas. Las temperaturas de mezclado se encuentran por lo regular en 230 a 320°C.

- 40 De acuerdo con otro procedimiento de trabajo preferido, los componentes B) a C), así como opcionalmente D), se mezclan con un prepolímero, se elaboran y se granular. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación bajo un gas inerte, de manera continua o discontinua, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta una viscosidad deseada. El polímero en emulsión B) se incorpora preferiblemente como una dispersión que contiene sólidos al material fundido de A).

Las composiciones termoplásticas de moldeo según la invención se caracterizan por una buena resistencia al impacto (principalmente por una buena energía de fractura) y al mismo tiempo por una buena estabilidad UV y resistencia a la deformación por calor.

- 45 Estos materiales son adecuados para producir fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos preferidos:

artículos domésticos, componentes electrónicos, equipo médico, componentes de automóviles.

Ejemplos

Se usaron los siguientes componentes:

Componente A:

- 5 Poliamida 6 con un índice de viscosidad IV de 150 ml/g, medido como una solución al 0,5 % en peso en solución de ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307. (Se utilizó Ultramid® B3 de BASF AG).

Componente B1:

El componente B1 se produjo tal como sigue:

- 10 En un matraz con cuatro cuellos de 4 l, equipado con un dispositivo de agitación en forma de ancla, condensador de reflujo y dos dispositivos para dosificación, a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente) y en atmósfera de nitrógeno, se cargaron inicialmente 800 g de agua desionizada, 39,70 g de una semilla de poliestireno acuoso (contenido de sólidos 33 % en peso, diámetro de partícula medio numérico 32 nm), 198,4 g de 1-octeno, 3,28 g de una solución acuosa al 50 % en peso de emulsionante K 30®, 19,65 g de una solución acuosa al 20 % en peso de emulsionante Lutensol TO 20 y 19,65 g de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio y se calentó a 90 °C agitando. Comenzando en 90 °C, la alimentación de monómeros que se componía de 600 g de agua desionizada,
- 15 3,28 g de una solución acuosa al 40% en peso de emulsionante K 30®, 19,65 g de una solución acuosa al 20 % en peso de emulsionante Lutensol TO 20, 8,38 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio, 1076,82 g de acrilato de n-butilo, 26,20 g de ácido acrílico y 10,48 g de metacrilato de alilo y la alimentación de iniciador que se componía de 111,35 g de una solución acuosa al 7 % en peso de persulfato de sodio iniciaron simultáneamente y el afluente de monómero término de dosificarse de manera continua en 3 horas (en un procedimiento de 2 etapas, 500 g en 0,5 horas (1000 g/hora) y 1245 g en 2,5 horas (498 g/hora)) y el afluente de
- 20 iniciador en 3,5 horas. A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se dejó reaccionando durante 2 horas a 90 °C. Luego, la dispersión acuosa de polímero se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con 65, 5 g de una solución acuosa al 10% en peso de hidróxido de sodio. La dispersión acuosa de polímero tenía un contenido de sólidos de 44% en peso respecto del peso total de la dispersión acuosa. La temperatura de transición vítrea del polímero fue de -42°C. El tamaño de partícula del polímero fue de 105 nanómetros. Retirando el agua al vacío, el contenido de sólidos aumentó a 49%.
- 25

Componente BV1:

Copolímero de etileno acrilato de n-butilo-ácido acrílico, por ejemplo Lupolen® KR 1270 de BASF AG.

Componente BV2:

- 30 Modificador de núcleo-cáscara Paraloid® EXL 3300 de Rohm & Haas, compuestos de un núcleo de acrilato de n-butilo y una envoltura injertada de MMA (proporción 70/30).

Componente C:

Terpolímero a base de estireno/acrilonitrilo/anhídrido maleico (75/24,1/0,9), índice de viscosidad 80 ml/g (medido en solución de DMF al 0,5 % a 25°C) de acuerdo con DIN 53728.

- 35 Componente D:

Talco, por ejemplo talco IT-Extra de Omya.

Producción y verificación de las composiciones de moldeo

El índice de viscosidad de las poliamidas fue determinado de acuerdo con DIN 53 727 en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso.

- 40 El contenido de sólidos se determinó secando una cantidad determinada de la dispersión acuosa de polímeros (cerca de 5 g) a 140°C en una cabina de secado hasta peso constante. Se realizaron dos mediciones por separado. El valor indicado en el ejemplo representa el valor medio de ambos resultados de medición.

La determinación de la temperatura de transición vítrea se efectuó de acuerdo con DIN 53 765 por medio de un instrumento DSC 820, Serie TA 8000 de Mettler-Toledo.

- 45 La resistencia a la deformación por calor de las muestras se determinó por medio de la temperatura de ablandamiento Vicat. La temperatura de ablandamiento Vicat se determinó de acuerdo con la DIN 53 460, con una fuerza de 49,05 N y un incremento de temperatura de 50 K por hora, en barras pequeñas estándar.

ES 2 555 519 T3

La energía de fractura fue determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas (60*60*3 mm). Se realizó el almacenamiento bajo UV de acuerdo con la PV 1303 de Volkswagen AG.

La fluidez se determinó de acuerdo con ISO 1133 a 240°C y 5 kg de carga.

- 5 Los componentes se mezclaron en una extrusor a de dos tornillos a una temperatura de composición 240 a 260°C. En tal caso, la emulsión del componente B1 se dosificó al material fundido del componente A. El agua se retiró por medio de dos conductos de vacío. El material fundido se hizo pasar a través de un baño de agua y se convirtió en gránulos.

Los resultados de los ensayos se encuentran listados en la tabla 1.

Tabla 1:

Composición de moldeo	V1	V2	3	V4	5	V6	7
A	80	80	80	75	75	70	70
B1	-	-	20	-	20	-	20
BV1	20	-	-	20	-	20	-
BV2	-	20	-	-	-	-	-
C	-	-	-	5	5	-	-
D	-	-	-	-	-	10	10
[°C]	156	157	162	154	163	153	161
MVI [ml/10']	16,5	16,4	11,7	11,2	9,1	14,3	10,5
Ws, RT, 0 h [Nm]	80	43	84	71	73	67	78
Ws, 500 h [Nm]	34	34	76	29	65	23	71
Ws, 1000 h [Nm]	27	23	73	17	61	15	67
Ws, -30°C [Nm]	67	11	79	56	60	45	55

REIVINDICACIONES

1. Composiciones termoplásticas de moldeo que contienen
 - A) 10 a 95 % en peso de una poliamida termoplástica,
 - 5 B) 5 a 90 % en peso de un caucho de acrilato que puede obtenerse mediante polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de al menos un agente de dispersión y de al menos un iniciador de radicales libres, en cuyo caso para la polimerización en emulsión se emplean
 - 1 a 50 % en peso de un alqueno que tiene 5 a 12 átomos de C [monómero A], y
 - 10 50 a 99 % en peso de un éster a base de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado, que tiene 3 a 6 átomos de C y de un alcohol que tiene 1 a 12 átomos de C [monómero B], así como opcionalmente hasta 10 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que tiene 3 a 6 átomos de C y/o de su amida [monómero C] y hasta 30 % en peso de un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que se diferencia de los monómeros A a C [monómero D],
 - 15 y los monómeros A a D suman 100 % en peso,
 - C) 0 a 40 % en peso de un copolímero que contiene unidades monoméricas aromáticas de vinilo,
 - D) 0 a 70 % en peso de otros aditivos, en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de A) a D) da 100 %.
2. Composiciones termoplásticas de moldeo según la reivindicación 1, en cuyo caso el caucho de acrilato B puede obtenerse mediante polimerización en emulsión de
 - 20 1 a 49,99 % en peso de monómero A, y
 - 50 a 98,99 % en peso de monómero B, así como
 - 0,01 a 10 % en peso de monómero C
3. Composiciones termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 o 2, en las cuales se emplea un 1-alqueno en calidad de monómero A del caucho de acrilato B).
- 25 4. Composiciones termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales se emplea un éster a base de un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado que tiene 3 o 4 átomos de C y de un alcohol que tiene 1 a 8 átomos de C en calidad de monómero B.
5. Composiciones termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 4, que contienen
 - A) 20 a 94 % en peso de una poliamida termoplástica,
 - 30 B) 5 a 40 % en peso de un caucho de acrilato según la reivindicación 1,
 - C) 1 a 30 % en peso de un copolímero según la reivindicación 1,
 - D) 0 a 40 % en peso de otros aditivos.
6. Uso de las composiciones termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 5 para producir fibras, láminas y elementos moldeados.
- 35 7. Elementos moldeados que pueden obtenerse a partir de las composiciones termoplásticas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 5.