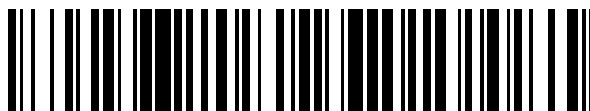


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 579**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2001** **E 01907570 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 1268664**

54 Título: **Masas moldeables termoplásticas a base de componentes de caucho de injerto especiales**

30 Prioridad:

09.03.2000 DE 10011544

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

20.06.2016

73 Titular/es:

INEOS ABS (JERSEY) LIMITED (100.0%)
Whiteley Chambers Don Street
St Helier Jersey JE4 9WG, Channel Islands, GB

72 Inventor/es:

SUN, LIQING-LEE;
WENZ, ECKHARD;
EICHENAUER, HERBERT;
MOSS, STEFAN;
ALBERTS, HEINRICH;
HAUERTMANN, HANS-BERNHARD;
ZABROCKI, KARL;
GASCHE, HANS-ERICH y
JANSEN, ULRICH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 574 579 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

Masas moldeables termoplásticas a base de componentes de caucho de injerto especiales

5 El objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas del tipo ABS o del tipo de mezcla de ABS, que contienen componentes de caucho de injerto mejorados que se obtienen mediante polimerización en emulsión con cumplimiento de condiciones de reacción definidas.

10 Las masas moldeables del tipo ABS son plásticos de dos fases constituidos por

I) un copolímero termoplástico en particular de estireno y acrilonitrilo, en el que el estireno puede sustituirse total o parcialmente por α -metilestireno o metacrilato de metilo; este copolímero, también denominado resina SAN o resina de matriz, forma la fase exterior;

15 II) al menos un polímero de injerto, que se ha preparado mediante reacción de injerto de uno o varios de los monómeros mencionados en I en homopolímero o copolímero de butadieno ("base de injerto"). Este polímero de injerto ("fase elastomérica" o "caucho de injerto") forma la fase disperse en la resina de matriz.

20 Adicionalmente pueden contener estas mezclas de plástico aún otros componentes poliméricos tales como, por ejemplo, resinas de policarbonato aromáticas, resinas de poliestercarbonato, resinas de poliéster o resinas de poliamida, de manera que se obtienen los denominados sistemas de mezcla de ABS.

25 Tanto para masas moldeables de ABS como para sistemas de mezcla de ABS han dado buen resultado especialmente los cauchos de injerto, preparados usando sistemas de iniciador redox, como modificadores de la resistencia al choque (véase por ejemplo el documento EP-A 482451 y la bibliografía allí citada), consiguiéndose por regla general buenas tenacidades. Es desventajoso que con frecuencia no son suficientes el brillo de superficie, el alargamiento de rotura ni la capacidad de flujo termoplástica o están sujetos a fuertes oscilaciones.

30 Además, los cauchos de injerto preparados mediante iniciación redox tienden a un contenido elevado de monómeros que no han reaccionado, que si bien puede evitarse mediante adición de iones metálicos (por ejemplo iones Fe) en la mezcla de reacción, sin embargo esto conduce a pérdidas en caso de otras propiedades (por ejemplo estabilidad térmica, color del polímero).

35 El documento DE-A 2.101.650 describe un látex de caucho, obtenido mediante aglomeración de un látex de partida. En el ejemplo 2 se describe un procedimiento para la preparación de un látex de polibutadieno injertado con estireno y acrilonitrilo mediante polimerización en emulsión usando un iniciador redox (Fe(II)/hidroperóxido de cumeno), ajustándose el látex de caucho hasta un valor de pH de 10 antes del inicio de la reacción de polimerización de injerto. Del ejemplo 2 no puede deducirse ninguna indicación de que con cumplimiento de las condiciones de reacción de acuerdo con el objetivo de acuerdo con la invención resulten polímeros de injerto con contenido de

40 monómeros residuales reducido de estireno y presenten propiedades mecánicas excelentes, en particular resistencia al choque y alargamiento de rotura.

45 El documento EP-A 540 470 describe un procedimiento para la preparación de polímeros de injerto mediante polimerización en emulsión en presencia de sistemas redox de hierro(II) como catalizador y posterior coagulación del látex de polímero de injerto con compuestos alcalinotérreos, encontrándose el pH de la "suspensión" coagulada en el intervalo de 8 a 12. Del ejemplo III y IV se deduce que el valor de pH de 7,2 aumenta mediante adición de KOH y al final de la reacción se obtiene un valor de pH de 9,2.

50 El documento DE-A 37 30 205 describe un procedimiento para la preparación de polímeros de injerto a base de caucho de acrilato, usándose un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico y siendo el valor de pH durante la polimerización de injerto inferior a 11.

55 El documento DE-A 198 31 735 describe masas moldeables termoplásticas del tipo ABS, que se preparan mediante alimentación definida de los monómeros al látex de caucho usando compuestos de persulfato. Los documentos GB-A 1.009.655, WO 00/04067, CH 499558, US 5883189 y EP 0745624 divulgan composiciones que contienen un polímero de injerto preparado mediante polimerización en emulsión.

60 En ninguna de las citaciones mencionadas se describe que la preparación se realice entre otras cosas con mantenimiento constante del valor de pH (en el contexto de la anchura de oscilación habitual de aproximadamente $\pm 0,5$ unidades) y que resulten polímeros de injerto con un contenido de monómeros residuales reducido de estireno.

Por tanto existe la necesidad de cauchos de injerto que no presenten estos inconvenientes así como de un procedimiento, según el cual puedan prepararse masas moldeables de ABS y de mezclas de ABS sin los inconvenientes mencionados.

Se encontró ahora que se obtienen masas moldeables con brillo de superficie muy bueno, alto alargamiento de rotura y buena procesabilidad termoplástica sin influencia negativa sobre las demás propiedades cuando la preparación del caucho de injerto usado se realiza con cumplimiento de condiciones de reacción definidas de manera exacta.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de composiciones del tipo ABS o del tipo de mezcla de ABS mediante polimerización en emulsión por radicales de monómeros de vinilo formadores de resina usando un sistema de iniciador redox, en presencia de caucho que se encuentra en forma de látex con una temperatura de transición vítrea $\leq 0^\circ\text{C}$, caracterizado por que la preparación del polímero de injerto A) se realiza de manera que antes del inicio de la reacción de polimerización de injerto se ajusta el látex de caucho hasta un valor de pH de 9 a 11, preferentemente de 9,5 a 10,5 y de manera especialmente preferente de 9,7 a 10,3, se usan los componentes de iniciador redox en cantidades del 0,1 % al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 2,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,5 % al 1,5 % en peso (en cada caso con respecto a los monómeros dosificados) y el valor de pH durante toda la reacción de polimerización de injerto no debe superar un valor de 11,0, preferentemente 10,8 y no debe quedar por debajo de un valor de 8,8, preferentemente 9,0, el valor de pH permanece constante durante toda la reacción en el contexto de la anchura de oscilación habitual (aproximadamente $\pm 0,5$ unidades) y la diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción asciende al menos a 10°C , preferentemente al menos a 15°C y de manera especialmente preferente al menos a 20°C .

Con ayuda de los procedimientos de acuerdo con la invención se obtienen polímeros de injerto con un contenido de monómeros residuales de estireno inferior a 2500 ppm, preferentemente inferior a 2000 ppm, en particular inferior a 1600 ppm (con respecto al polímero de injerto así obtenido). A partir de los ejemplos es evidente que con desviaciones de las condiciones de reacción que han de cumplirse de acuerdo con la descripción del procedimiento se producen polímeros de injerto con altos contenidos de monómeros residuales de estireno.

Como cauchos para la preparación de los polímeros de injerto elástico-termoplásticos de acuerdo con la invención son adecuados en principio todos los polímeros de tipo caucho que se encuentran en forma de emulsión con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C .

Pueden usarse por ejemplo

- cauchos de dieno, es decir homopolímeros de dienos conjugados con 4 a 8 átomos de C tales como butadieno, isopreno, cloropreno o sus copolímeros con hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 30 % en peso de un monómero de vinilo, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, haloestirenos, alquil($\text{C}_1\text{-C}_4$)-estireno, acrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, metacrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno;
- cauchos de acrilato, es decir homopolímeros y copolímeros de acrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, por ejemplo homopolímeros de acrilato de etilo, acrilato de butilo o copolímeros con hasta el 40 % en peso, preferentemente no más del 10 % en peso de monómeros de vinilo, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, vinilbutiléter, (éster de) ácido acrílico, (éster de) ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico. Preferentemente se usan aquellos homopolímeros o copolímeros de caucho de acrilato que contienen del 0,01 % al 8 % en peso de compuestos de divinilo o polivinilo y/o N-metilolacrilamida o N-metilolmetacrilamida u otros compuestos que actúen como reticulador, por ejemplo divinilbenceno, cianurato de trialilo.

Se prefieren cauchos de polibutadieno, cauchos de SBR con hasta el 30 % en peso de estireno introducido de manera polimerizada y cauchos de acrilato, especialmente aquéllos que presentan una estructura de núcleo-envoltura, por ejemplo tal como se describe en el documento DE-A 3 006 804.

Para la preparación de los polímeros de injerto de acuerdo con la invención se tienen en consideración látex con diámetros de partícula promedio d_{50} de 0,05 a $2,0\ \mu\text{m}$, preferentemente de 0,08 a $1,0\ \mu\text{m}$ y de manera especialmente preferente de 0,1 a $0,5\ \mu\text{m}$. Los contenidos de gel de los cauchos usados pueden variarse en amplios intervalos, preferentemente se encuentran entre el 30 % y el 95 % en peso (determinación según el método de jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart)).

Se prefieren muy especialmente mezclas de látex de caucho con

a) diámetros de partícula promedio $d_{50} \leq 320\ \text{nm}$, preferentemente de 260 a 310 nm, y contenidos de gel $\leq 70\%$ en peso, preferentemente del 40 % al 65 % en peso y

b) diámetros de partícula promedio $d_{50} \geq 370\ \text{nm}$, preferentemente de 380 a 450 nm, y contenidos de gel $\geq 70\%$ en peso, preferentemente del 75 % al 90 % en peso.

A este respecto tiene el látex de caucho (a) preferentemente una amplitud de la distribución de tamaño de partícula de 30 a 100 nm, de manera especialmente preferente de 40 a 80 nm, el látex de caucho (b) de 50 a 500 nm, de

manera especialmente preferente de 100 a 400 nm (en cada caso medido como valor d_{90} - d_{10} de la distribución integral del tamaño de partícula).

Las mezclas contienen los látex de caucho (a) y (b) preferentemente en la proporción en peso de 90:10 a 10:90, de manera especialmente preferente de 60:40 a 30:70 (en cada caso con respecto a la respectiva proporción de sólido de los látex).

Los diámetros de partícula promedio se determinan por medio de ultracentrífugas (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782-796 (1972)).

Los valores indicados para el contenido de gel se refieren a la determinación según el método de jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Los látex de caucho usados pueden prepararse mediante polimerización en emulsión, básicamente se conocen las condiciones de reacción, los coadyuvantes y las técnicas de trabajo necesarios.

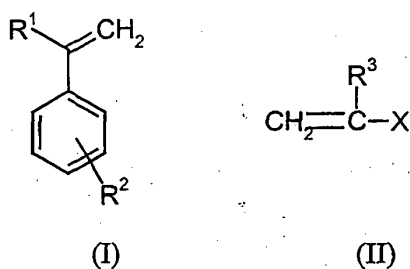
También es posible preparar según procedimientos conocidos en primer lugar un polímero de caucho finamente dividido y aglomerarlo a continuación de manera conocida para el ajuste del tamaño de partícula necesario. Se han descrito las técnicas correspondientes (véanse los documentos EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415; DE-A 12 33 131; DE-A 12 58076; DE-A 21 01 650; US-A 1 379 391).

Igualmente puede trabajarse según la denominada técnica de polimerización por siembra, en la que en primer lugar se prepara por ejemplo un polímero de butadieno finamente dividido y entonces se polimeriza posteriormente mediante reacción posterior con monómeros que contienen butadieno para dar partículas más grandes.

Como emulsionantes pueden usarse los emulsionantes aniónicos habituales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados (por ejemplo ácido oleico, ácido esteárico) así como de ácido abiético o de talloil alcalino desproporcionado hidrogenado, preferentemente se usan emulsionantes con grupo carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C_{10} - C_{18} , ácido abiético desproporcionado, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-A 36 39 904 y DE-A39 13 509).

En principio pueden prepararse látex de polímero de caucho también mediante emulsión de polímeros de caucho preparados en medios acuosos (véase la solicitud de patente japonesa JP-A 55 125 102).

Como monómeros de injerto, que se polimerizan en presencia de los polímeros de tipo caucho que se encuentran en forma de emulsión, son adecuados prácticamente todos los compuestos que pueden polimerizarse en emulsión para dar resinas termoplásticas, por ejemplo compuestos aromáticos de vinilo de fórmula (I) o compuestos de fórmula (II) o sus mezclas,



en las que

R^1 representa hidrógeno o metilo,
 R^2 representa hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en posición orto, meta o para,
 R^3 representa hidrógeno o metilo y
 X representa CN, $R^4\text{OOC}$ o $R^5R^6\text{NOC}$,
 en el que

R^4 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y
 R^5 y R^6 significan independientemente entre sí hidrógeno, fenilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de compuestos de fórmula (I) son estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y viniltolueno. Los compuestos de fórmula (II) son acrilonitrilo y metacrilato de metilo. Otros monómeros adecuados en principio son por ejemplo acetato de vinilo y N-fenilmaleinimida.

Los monómeros preferentes son mezclas de estireno y acrilonitrilo, α -metilestireno y acrilonitrilo, de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo así como combinaciones de estas mezclas de monómeros con N-fenilmaleinimida.

Los polímeros de injerto A) de acuerdo con la invención preferentes son aquéllos que se obtienen mediante polimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo en la proporción en peso de 90:10 a 50:50, preferentemente de 80:20 a 65:35 (pudiéndose sustituir estireno total o parcialmente por α -metilestireno o metacrilato de metilo) en presencia de cantidades de caucho, preferentemente polibutadieno, tales que resultan polímeros de injerto con contenidos de caucho del 20 % al 80 % en peso, preferentemente del 30 % al 75 % en peso y de manera especialmente preferente del 35 % al 70 % en peso.

Los sistemas de iniciador redox adecuados de acuerdo con la invención están constituidos por regla general por un agente oxidante orgánico y un agente reductor, pudiendo estar presentes en el medio de reacción adicionalmente iones de metales pesados; preferentemente se trabaja sin iones de metales pesados.

Los agentes oxidantes orgánicos adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo y preferentemente peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitohexilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano o mezclas de los mismos, se prefieren especialmente hidroperóxido de cumeno y hidroperóxido de terc-butilo. Puede usarse igualmente H_2O_2 .

Los agentes reductores que pueden usarse de acuerdo con la invención son preferentemente compuestos solubles en agua con acción reductora, preferentemente seleccionados del grupo de las sales de ácido sulfinico, sales de ácido sulfuroso, ditionito de sodio, sulfito de sodio, hiposulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ácido ascórbico así como sus sales, Rongalit C (formaldehidosulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcar (por ejemplo glucosa o dextrosa). En principio es posible también el uso de, por ejemplo, sales de hierro(II) tal como por ejemplo sulfato de hierro(II), sales de estaño(II) tales como por ejemplo cloruro de estaño(II), sales de titanio(III) tales como sulfato de titanio(III); preferentemente no se usan sin embargo sales metálicas de este tipo.

Los agentes reductores especialmente preferentes son dextrosa, (sales de) ácido ascórbico o formaldehidosulfoxilato de sodio (Rongalit C).

La cantidad de componente de iniciador redox se distribuye en agentes oxidantes y reductores tal como sigue:

la cantidad de uso de agente oxidante asciende en general a del 0,05 % al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 1,5 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,2 % al 1,2 % en peso. La cantidad de agente reductor asciende en general a del 0,05 % al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,08 % al 1,2 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 % al 1,0 % en peso.

Habitualmente se usan los componentes de iniciador redox en forma de soluciones acuosas, emulsiones acuosas, suspensiones acuosas, u otras dispersiones acuosas.

Adicionalmente pueden usarse en la polimerización de injerto agentes reguladores del peso molecular, preferentemente en cantidades del 0,05 % al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,1 % al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total).

Los agentes reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano, α -metilestireno dimérico, terpinoles así como combinaciones de mezcla de estos compuestos.

Como emulsionante en la reacción de polimerización de injerto pueden usarse los compuestos mencionados anteriormente.

El procesamiento del látex de caucho de injerto A) se realiza mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mediante secado por pulverización o mediante adición de sales y/o ácidos, lavado de los productos de precipitación y secado del polvo.

Como resinas de vinilo B) se usan preferentemente copolímeros de estireno y acrilonitrilo en la proporción en peso de 90:10 a 50:50, pudiendo estar sustituido estireno y/o acrilonitrilo total o parcialmente por α -metilestireno y/o metacrilato de metilo; eventualmente puede usarse conjuntamente de manera proporcional hasta el 30 % en peso (con respecto a la resina de vinilo) de otro monómero de la serie anhídrido maleico, imida de ácido maleico, N-(ciclo)-alquilmaleinimida, N-(alquil)-fenilmaleinimida.

Los pesos moleculares promediados en peso ($\bar{M}_w$) de estas resinas pueden variarse en amplios límites, preferentemente se encuentran entre aproximadamente 40.000 y 200.000, de manera especialmente preferente entre 50.000 y 150.000.

Ciertas particularidades con respecto a la preparación de estas resinas se han descrito por ejemplo en el documento

DE-A 2 420 358 y el documento DE-A 2 724 360. Han dado especialmente buen resultado las resinas preparadas mediante polimerización en masa o en solución así como mediante polimerización en suspensión.

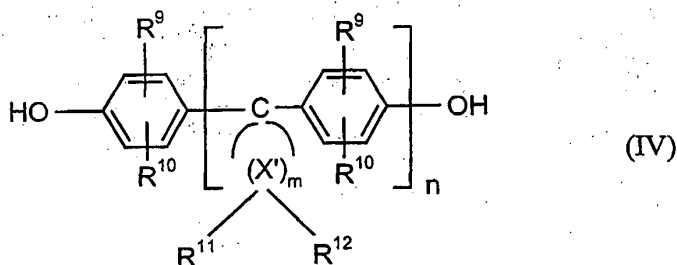
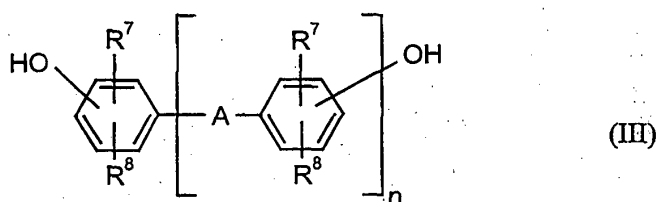
La proporción del polímero de injerto elástico-termoplástico (A) en las masas moldeables de acuerdo con la invención puede variarse en amplios límites; preferentemente asciende ésta a del 1 % al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 % al 50 % en peso.

A las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden añadirse durante la preparación, el procesamiento, el procesamiento posterior y la conformación final los aditivos necesarios o convenientes, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores UV, agentes destructores peroxídicos, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, cargas o sustancias de refuerzo (fibras de vidrio, fibras de carbono) y colorantes.

La conformación final puede realizarse en unidades de procesamiento habituales en el comercio y comprende por ejemplo procesamiento de moldeo por inyección, extrusión de placas con eventualmente conformación en caliente posterior, conformación en frío, extrusión de tubos y perfiles o procesamiento por calandrado.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención del tipo ABS pueden mezclarse con otros polímeros (componente C). Los componentes de mezcla adecuados se seleccionan por ejemplo de al menos un polímero, seleccionado del grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliester carbonatos y poliamidas.

Se conocen policarbonatos y poliester carbonatos termoplásticos adecuados (véanse por ejemplo los documentos DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396, DE-A 3 077 934), por ejemplo pueden prepararse mediante reacción de difenoles de fórmulas (III) y/o (IV)



en las que

A es un enlace sencillo, alquilenos C₁-C₅, alquilideno C₂-C₅, cicloalquilideno C₅-C₆, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- o -CO-,

R⁷ y R⁸ independientemente entre sí representan hidrógeno, metilo o halógeno, en particular representan hidrógeno, metilo, cloro o bromo,

R⁹ y R¹⁰ independientemente entre sí significan hidrógeno, halógeno preferentemente cloro o bromo, alquilo C₁-C₈, preferentemente metilo, etilo, cicloalquilo C₅-C₆, preferentemente ciclohexilo, arilo C₆-C₁₀, preferentemente fenilo, o aralquilo C₇-C₁₂, preferentemente fenil-alquilo C₁-C₄, en particular bencilo,

m es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5,

n es 0 o 1,

R¹¹ y R¹² pueden seleccionarse para cada X de manera individual y significan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₆ y

X' significa carbono,

con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílicos, mediante policondensación de superficie límite de fases o con fosgeno mediante policondensación en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), pudiéndose ajustar el peso molecular de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de agentes interruptores de cadena conocidos.

Los difenoles adecuados de fórmulas (III) y (IV) son por ejemplo hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-tetrametilciclohexano o 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,4,4-trimetilciclopentano.

Los difenoles preferentes de fórmula (III) son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, el fenol preferente de fórmula (IV) es 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Pueden usarse también mezclas de difenoles.

Los agentes interruptores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, p-terc-butilfenol, alquilfenoles de cadena larga tales como 4-(1,3-tetrametil-butil)fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005, monoalquilfenoles, dialquilfenoles con en total de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo de acuerdo con el documento DE-A 3 506 472, tales como p-nonilfenol, 2,5-di-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad necesaria de agentes interruptores de cadena es en general del 0,5 % al 10 % en mol, con respecto a la suma de los difenoles (I) y (II).

Los policarbonatos o poliester carbonatos adecuados pueden ser lineales o ramificados; los productos ramificados se obtienen preferentemente mediante la incorporación del 0,05 % al 2,0 % en mol, con respecto a la suma de los difenoles usados, en compuestos trifuncionales o de funcionalidad superior, por ejemplo aquéllos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Los policarbonatos o poliester carbonatos adecuados pueden contener halógeno unido de manera aromática, preferentemente bromo y/o cloro; preferentemente éstos están libres de halógeno.

Éstos tienen pesos moleculares promedio ($\bar{M}_w$, promedio en peso) determinados por ejemplo mediante ultracentrifugación o medición de luz dispersa de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000.

Los poliésteres termoplásticos adecuados son preferentemente poli(tereftalatos de alquileo), es decir, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo ésteres dimetilícos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos y mezclas de tales productos de reacción.

Pueden prepararse poli(tereftalatos de alquileo) preferentes a partir de ácidos tereftálicos (o sus derivados que pueden reaccionar) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C según procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl Hanser Verlag, Múnich 1973).

En poli(tereftalatos de alquileo) preferentes, del 80 % al 100 %, preferentemente del 90 % al 100 % en mol de los restos de ácido dicarboxílico son restos de ácido tereftálico y del 80 % al 100 %, preferentemente del 90 % al 100 % en mol de los restos de diol son restos de etilenglicol y/o de butanodiol-1,4.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes pueden contener, además de restos de etilenglicol o de butanodiol-1,4, del 0 % al 20 % en mol de restos de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 12 átomos de C, por ejemplo restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexanodi-metanol-1,4, 3-metilpentanodiol-1,3 y -1,6, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-B-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden ramificarse mediante introducción de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- o 4-hidroxilados o ácidos carboxílicos 3- o 4-básicos, tal como se describen en el documento DE-A 1 900 270 y el documento US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol. Es conveniente usar no más del 1 % en mol del agente de ramificación, con respecto al componente ácido.

Se prefieren especialmente los poli(tereftalatos de alquileo) que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4 y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileo).

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes son también copoliésteres que se preparan a partir de al menos dos de los componentes alcohol mencionados anteriormente: copoliésteres especialmente preferentes son poli(tereftalatos de (etilenglicolbutanodiol-1,4)).

5 Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentemente adecuados tienen en general una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,3 dl/g, en particular de 0,6 a 1,2 dl/g, respectivamente medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

10 Las poliamidas adecuadas son homopoliamidas, copoliamidas conocidas y mezclas de estas poliamidas. Pueden ser éstas poliamidas parcialmente cristalinas y/o poliamidas amorfas.

15 Como poliamidas parcialmente cristalinas son adecuadas poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y correspondientes copolímeros de estos componentes. Además se tienen en consideración poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido está compuesto total o parcialmente de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, cuyo componente diamino está compuesto total o parcialmente de m- y/o p-xililen-diamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforondiamina y cuya composición se conoce en principio.

20 Además pueden mencionarse poliamidas que se preparan total o parcialmente a partir de lactamas con 7-12 átomos de C en el anillo, eventualmente con uso conjunto de uno o varios de los componentes de partida mencionados anteriormente.

25 Las poliamidas parcialmente cristalinas especialmente preferentes son poliamida-6 y poliamida-6,6 y sus mezclas. Como poliamidas amorfas pueden usarse productos conocidos. Éstos se obtienen mediante policondensación de diaminas tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xililen-diamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decandicarboxílico, ácido heptadecandicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

30 También son adecuados copolímeros que se obtienen mediante policondensación de varios monómeros, además copolímeros que se preparan con adición de ácidos aminocarboxílicos tales como ácido ε-aminocaprónico, ácido ω-aminoundecanoico o ácido ω-aminoláurico o sus lactamas.

35 Las poliamidas amorfas especialmente adecuadas son las poliamidas preparadas a partir de ácido isoftálico, hexametildiamina y otras diaminas tales como 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y laurilactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla de isómeros de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

40 En lugar del 4,4'-diaminodiclohexilmetano puro pueden usarse también mezclas de los diaminodiclohexilmetanos isómeros de posición, que están compuestos de del 70 % al 99 % en mol del isómero de 4,4'-diamino del 1 % al 30 % en mol del isómero de 2,4'-diamino del 0 % al 2 % en mol del isómero de 2,2'-diamino y eventualmente de manera correspondiente diaminas condensadas superiores, que se obtienen mediante hidrogenación de diaminodifenilmetano de calidad técnica. El ácido isoftálico puede estar sustituido hasta en un 30 % en peso por ácido tereftálico.

Las poliamidas presentan preferentemente una viscosidad relativa (medida en una solución al 1 % en peso en m-cresol a 25 °C) de 2,0 a 5,0, de manera especialmente preferente de 2,5 a 4,0.

55 En caso de que se use adicionalmente al menos un polímero, seleccionado del grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliestercarbonatos y poliamidas, asciende su cantidad a hasta 500 partes en peso, preferentemente hasta 400 partes en peso y de manera especialmente preferente hasta 300 partes en peso (en cada caso con respecto a 100 partes en peso de A+B).

60 En los siguientes ejemplos son las partes indicadas siempre partes en peso y los % indicados siempre % en peso, si no se indica lo contrario.

Ejemplos

65 **Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención)

Se llevan 58,5 partes en peso (calculadas como sólido) de una mezcla de látex de polibutadieno (un 50 % con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 423 nm y un contenido de gel del 82 % en peso y un 50 % con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 288 nm y un contenido de gel del 56 % en peso, ambos preparados mediante polimerización por radicales) con agua hasta obtener un contenido de sólido de aproximadamente un 20 % en peso.

El valor de pH, que se encuentra después de esto en 12,2, se ajusta mediante adición de ácido sulfúrico diluido hasta 10,0, tras lo cual se calienta hasta 75 °C. Después se dosifican en el intervalo de 480 minutos de manera paralela 0,26 partes en peso de hidróperóxido de terc-butilo y 0,22 partes en peso de ascorbato de sodio así como en el intervalo de 240 minutos 41,5 partes en peso de una mezcla de monómeros (estireno/acrilonitrilo = 73:27), manteniéndose la temperatura en el intervalo de las primeras 4 h a 75 °C y elevándose después hasta 85 °C. De manera paralela a los monómeros se dosifican 1,72 partes en peso (calculadas como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) durante 4 h.

Tras un tiempo de reacción posterior de una hora a 85 °C se enfría el látex hasta 23 °C (valor de pH final 9,9); a continuación se determinan los monómeros residuales mediante cromatografía de gases según la técnica de espacio de cabeza "head-space":

estireno:	2050 ppm
acrilonitrilo:	230 ppm

Después se coagula el látex de injerto tras adición de aproximadamente 1 parte en peso de un antioxidante fenólico con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético y tras el lavado con agua se seca el polvo resultante a 70 °C.

Ejemplos 2 (comparación)

Se repite el ejemplo 1, ajustándose el valor de pH antes del inicio de la reacción hasta 11,8. Todas las otras medidas se realizan de manera análoga al ejemplo (valor de pH final 9,6).

Monómeros residuales:

estireno:	5310 ppm
acrilonitrilo:	580 ppm

Ejemplo 3 (comparación)

Se repite el ejemplo 1, ajustándose el valor de pH antes del inicio de la reacción hasta 8,5. El látex coagula tras un tiempo de reacción de aproximadamente 40 min.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Se repite el ejemplo 1, añadiéndose antes del ajuste del valor de pH 0,1 ppm de iones Fe^{2+} (en forma de complejo de $FeSO_4/EDTA$) y manteniéndose la temperatura en el intervalo de las primeras 4 h a 62 °C.

Todas las otras medidas se realizan de manera análoga al ejemplo 1 (valor de pH final 10,0).

Monómeros residuales:

estireno:	1860 ppm
acrilonitrilo:	130 ppm

Ejemplo 5 (comparación)

Se repite el ejemplo 4, ajustándose el valor de pH antes del inicio de la reacción hasta 11,5 (valor de pH final 9,6).

Monómeros residuales:

estireno:	2980 ppm
acrilonitrilo:	170 ppm

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

Se repite el ejemplo 1, añadiéndose antes del ajuste del valor de pH 0,05 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (en forma de una solución acuosa) y manteniéndose la temperatura en el intervalo de las primeras 4 h a 70 °C. Todas las otras medidas se realizan de manera análoga al ejemplo 1 (valor de pH final 9,4).

Monómeros residuales:

estireno: 1440 ppm
acrilonitrilo: 130 ppm

Ejemplo 7 (comparación)

5 Se repite el ejemplo 6, ajustándose el valor de pH antes del inicio de la reacción hasta 11,5 (valor de pH final 9,8).

Monómeros residuales:

10 estireno: 6650 ppm
acrilonitrilo: 560 ppm

Preparación y comprobación de las masas moldeables

15 Se mezclan 23,8 partes en peso de los ejemplos de injerto obtenidos en los ejemplos mencionados anteriormente con 32,7 partes en peso de una resina de copolímero de estireno/acrilonitrilo = 72:28 ($\bar{M}_w \approx 85.000$), 42,6 partes en peso de un policarbonato aromático lineal de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) con una viscosidad relativa de 1,26 (medida en CH_2Cl_2 a 25 °C en forma de una solución al 0,5 % en peso), que corresponde a un $\bar{M}_w$ de aproximadamente 25.000 y 0,75 partes en peso de tetraestearato de pentaeritritol en una amasadora interna y a 20 continuación se procesa a 260 °C para obtener probetas.

La determinación de la resistencia al choque en la probeta entallada se realiza según el método ISO 180 1A en barras de dimensión 80 x 10 x 4 mm a temperatura ambiente.

25 El alargamiento de rotura DR se determina en el contexto de la determinación del módulo E de tracción según el método ISO 527 en barras tipo hombro F 3.

La capacidad de flujo en masa fundida MVR se determina según el método DIN 53 753 a 260 °C (5 kg de carga).

30 Tal como es evidente a partir de la tabla 1, las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan propiedades mejoradas, en particular capacidades de flujo más altas y valores de alargamiento de rotura más altos.

Todas las masas moldeables condujeron a piezas moldeadas con alto brillo de superficie uniforme.

35 **Tabla 1**

Composiciones y propiedades de las masas moldeables de policarbonato-ABS				
Ejemplo	Polímero de injerto usado del ejemplo	a_k TA (kJ/m ²)	DR (%)	MVR (cm ³ /10 min)
8	1	60	37	7,1
9 (comparación)	2	61	27	4,9
10	4	61	48	9,1
11 (comparación)	5	67	44	5,8
12	6	60	31	9,6
13 (comparación)	7	46	31	5,3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros de injerto que contienen caucho mediante polimerización en emulsión usando un sistema de iniciador redox, **caracterizado por que**

- i) antes del inicio de la reacción de polimerización de injerto, se ajusta el látex de caucho hasta un valor de pH de 9 a 11,
- ii) se dosifican los monómeros de injerto de vinilo formadores de resina al látex de caucho (con una temperatura de transición vítrea $\leq 0^\circ\text{C}$),
- iii) se añaden los componentes de iniciador redox en cantidades del 0,1 al 2,5 % en peso (con respecto a los monómeros dosificados) y
- iv) se mantiene el valor de pH durante toda la reacción de polimerización de injerto entre 11,0 y 8,8 y permanece constante el valor de pH durante la reacción en el contexto de una anchura de oscilación de $\pm 0,5$ unidades y se cumple una diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción de al menos 10°C .

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de polímeros de injerto que contienen caucho del tipo ABS.

3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se usa para la preparación de una composición que contiene

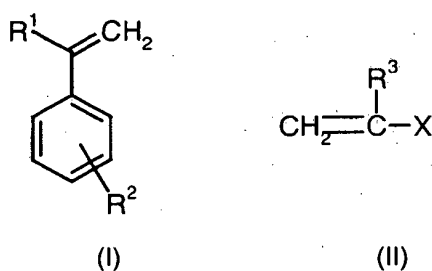
- A) al menos un polímero de injerto elástico-termoplástico obtenido mediante polimerización en emulsión por radicales de monómeros de vinilo formadores de resina en presencia de caucho que se encuentra en forma de látex con una temperatura de transición vítrea $\leq 0^\circ\text{C}$ usando un sistema de iniciador redox y
- B) al menos un copolímero constituido por estireno y acrilonitrilo y dado el caso otros comonómeros y dado el caso
- C) una resina seleccionada del grupo de los policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliésteres y poliamidas.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como caucho se usa una mezcla de al menos dos látex de caucho con

- a) un diámetro de partícula promedio $d_{50} \leq 320$ nm y un contenido de gel ≤ 70 % en peso y
- b) un diámetro de partícula promedio $d_{50} \geq 370$ nm y un contenido de gel ≥ 70 % en peso.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el polímero de injerto elástico-termoplástico A) tiene un contenido de caucho del 20 al 80 % en peso.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** los monómeros formadores de resina en el componente A) son compuestos de fórmula (I) o (II) o mezclas de los mismos:



en las que

- R¹ representa hidrógeno o metilo,
- R² representa hidrógeno, halógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en posición orto, meta o para,
- R³ representa hidrógeno o metilo y
- X representa CN, R⁴OOC o R⁵R⁶NOC,
- en donde

- R⁴ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y
- R⁵ y R⁶ significan independientemente entre sí hidrógeno, fenilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

7. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el sistema de iniciador redox para la preparación del polímero de injerto A) se selecciona de peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitohexilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano y H₂O₂ o mezclas de los mismos como componente oxidante y al menos un compuesto soluble en agua con acción reductora como componente reductor.

8. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente oxidante se selecciona de hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano o mezclas de los mismos.
- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente reductor se selecciona de sales de ácido sulfinico, sales de ácido sulfuroso, ditionito de sodio, sulfito de sodio, hiposulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ácido ascórbico así como sus sales, Rongalit C (formaldehidosulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcar, sales de hierro(II), sales de estaño(II), sales de titanio(III).
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente reductor se selecciona de dextrosa, ácido ascórbico o sus sales, formaldehidosulfoxilato de sodio o mezclas de los mismos.
- 15 11. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el copolímero B) está constituido por monómeros seleccionados de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos.
12. Procedimiento según la reivindicación 3, que contiene adicionalmente al menos una resina, seleccionada del grupo de los policarbonatos, poliestercarbonatos, poliésteres y poliamidas.
- 20 13. Uso de los polímeros de injerto preparados según al menos una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de piezas moldeadas.