

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 386**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2011 E 11702644 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2534193**

54 Título: **Uso de mezclas para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto**

30 Prioridad:

13.02.2010 EP 10001490

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

05.10.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;
THIEM, HANS-JÜRGEN y
WENZ, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 585 386 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

Uso de mezclas para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto

5 La invención se refiere al uso de mezclas que contienen un polímero de injerto pulverulento cargado con un líquido volátil orgánico o inorgánico, preferentemente con agua, y al menos un pigmento para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen al menos un pigmento, que se caracterizan por una dispersión mejorada del pigmento en la matriz polimérica y, en consecuencia, presentan una mejor resistencia y mejores propiedades de superficie.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen al menos un pigmento, que se caracterizan por una dispersión mejorada del pigmento en la matriz polimérica y, en consecuencia, presentan una mejor resistencia y mejores propiedades de superficie.

15 Un problema técnico en la incorporación de pigmentos en composiciones poliméricas termoplásticas consiste en dispersar los pigmentos en la matriz polimérica de forma completa y uniforme. Aparte de la falta de homogeneidad del color y de la falta de profundidad del color, los aglomerados de pigmento dispersados de forma incompleta también llevan a defectos que repercuten de manera desventajosa en las propiedades mecánicas de las composiciones de polímero, tales como su resistencia y alargamiento de rotura, como también en las propiedades de superficie de los materiales. Los aglomerados de pigmento más grandes conducen, por ejemplo, a fallos y defectos sobre la superficie de dichas composiciones, tales como granos, estriaciones y, en última instancia, reducción generalmente indeseable del brillo. Junto con otros materiales, dichos defectos en la superficie pueden también tener un efecto adverso sobre las propiedades de adherencia de la interconexión (por ejemplo, la adherencia de lacas)

20 Los problemas de dispersión se producen, en particular, en el caso de aquellos pigmentos con fuertes fuerzas de unión entre partículas (fuerzas de van der Waals). Los pigmentos a base de carbono, tales como por ejemplo negros de humo, grafitos, fulerenos, grafenos, carbonos activados y nanotubos de carbono, que se usan en muchas aplicaciones industriales, por ejemplo para coloración en negro, para aumentar la conductividad eléctrica o térmica de la composición, para el refuerzo mecánico o, también, para unirse a y reducir la volatilidad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, tales como monómeros residuales o sustancias odoríferas, se caracterizan por fuerzas de unión entre partículas particularmente fuertes y, por lo tanto, tienden de manera particularmente pronunciada a formar aglomerados que solo se pueden romper de nuevo con dificultades en la incorporación en polímeros termoplásticos.

25 Por el estado de la técnica se conocen distintos procedimientos para mejorar la dispersión de dichos pigmentos en composiciones poliméricas termoplásticas.

30 Es obvio, por ejemplo, incrementar la entrada de energía específica por medio de cizalla durante la incorporación de los pigmentos en la masa fundida de polímero en unidades de mezclado comerciales tales como extrusores de doble husillo o amasadoras internas. No obstante, en el caso de las masas fundidas de polímero con viscosidad baja, tal como se requiere para una buena procesabilidad termoplástica (alta fluidez en fundido) en la mayoría de los campos de aplicación, la entrada de energía está limitada por el aparato técnico. En otros casos, la entrada de energía está limitada por la capacidad de carga térmica de la masa fundida de polímero en la que el pigmento se va a incorporar. Las entradas de energía específica altas conducen de forma natural a temperaturas de proceso altas que, en función del polímero, pueden llevar a resultado daños indeseables, envejecimiento o incluso la descomposición del polímero.

35 Un procedimiento adicional consiste en el uso de una mezcla madre altamente concentrada del pigmento en una matriz polimérica. Sin embargo, este procedimiento requiere una segunda etapa de procedimiento y, por lo tanto, a menudo tiene poco interés desde el punto de vista de los costes. Además, este procedimiento generalmente produce buena dispersión del pigmento en el producto final, siempre que los pigmentos ya están bien dispersos en la mezcla madre, lo que significa que, en última instancia, el problema real simplemente se ha cambiado a la etapa precedente del procedimiento de preparación de la mezcla madre.

40 Un tercer procedimiento consiste en el uso de adyuvantes de dispersión que reducen las interacciones intermoleculares entre las partículas de pigmento individuales o los agregados de pigmentos dentro de un aglomerado de pigmento y, de este modo, facilitan la fragmentación de los aglomerados durante la preparación de los compuestos. Como adyuvantes de dispersión se emplean, en particular, ceras tensioactivas o aceites, tales como por ejemplo ceras de poliolefina, ceras de parafina o aceites de parafina, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, jabones grasos, amidas de ácidos grasos y ceras de montana que opcionalmente se oxidan (polares) u opcionalmente se modifican mediante la incorporación de monómeros de vinilo o injertos con dichos monómeros de vinilo. La desventaja de usar dichas adyuvantes de dispersión es que permanecen en la composición de polímeros que se prepara y, por tanto, pueden afectar de forma ventajosa a las propiedades relacionadas con la aplicación de los productos objetivo. Por ejemplo, dichas ceras en composiciones de mezcla de múltiples fases de varios polímeros (tales como, por ejemplo, polímeros modificados contra el impacto) pueden afectar de forma adversa a la compatibilidad de fases a los diversos componentes de polímero y, con ello, a las

propiedades mecánicas de la composición de mezcla convirtiéndose en concentrada en los límites de la fase. Así mismo, estos aditivos pueden catalizar procesos de envejecimiento indeseables en determinados sistemas de polímero, en polímeros de policondensación por ejemplo reacciones de descomposición hidrolítica.

5 Una desventaja adicional del uso de tales adyuvantes de dispersión es que los pigmentos mezclados o humidificados con los agentes de dispersión a menudo deben introducirse directamente en la masa fundida de los polímeros o mezclas de polímeros dado que los pigmentos tratados de este modo se compactan cuando se mezclan y transportan con los polímeros o las mezclas de polímeros en estado sólido debido a la cera que está presente, lo que impide una dispersión óptima de los aglomerados de pigmento en la posterior etapa de fusión y dispersión.

10 Un cuarto procedimiento consiste en la dosificación del pigmento en forma de mezclas en polvo que contienen el pigmento mezclado con un gran exceso de uno de los componentes poliméricos en los que el pigmento se va a introducir y dispersar. No obstante, este procedimiento generalmente tiene como resultado una mejora en la dispersión del pigmento que no es enteramente satisfactoria para muchas aplicaciones. Además, el procedimiento requiere la producción de polvos de polímero finamente divididos a partir de polímeros que generalmente se obtienen en forma granulada en el procedimiento de producción mediante, por ejemplo, molienda. Esta etapa de
15 procedimiento adicional lleva a un aumento indeseable de los costes de fabricación de las composiciones de polímero pigmentadas o puede incluso dañar el polímero.

En la preparación de las composiciones modificadas contra el impacto, es posible, como alternativa, dosificar el pigmento en forma de premezclas en polvo que contienen el pigmento en mezcla con los polímeros de injerto que contienen caucho, a menudo en forma de polvo, que se usan como modificadores contra el impacto. No obstante,
20 muchos pigmentos, en particular los pigmentos a base de carbono, tienden durante la preparación de dichas mezclas a formar grumos debido a su elevada afinidad por los polvos de polímero injertado, formando aglomerados escasamente dispersables que consisten en partículas de pigmento y de polímero injertado. Por este motivo, es particularmente difícil preparar composiciones de polímero modificadas contra el impacto que contienen dichos pigmentos añadidos en las que las partículas de pigmento y las partículas de injerto se han dispersado bien, como
25 es necesario para alcanzar buenas propiedades mecánicas y superficie sin defectos. Una preparación de este tipo requiere a menudo un rodeo técnico a través de una etapa de mezclado adicional, en la que se prepara primero un pre-compuesto a partir del polímero injertado y al menos un componente de polímeros adicional de la composición objetivo. Un mezclado previo de este tipo tiene como resultado de forma natural un aumento de los costes de fabricación de las composiciones de polímero pigmentadas y, potencialmente, daños en los polímeros y es, por
30 tanto, indeseable.

La solicitud de patente DE 10 2009 009680 divulga un procedimiento de mezclado para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto con un contenido reducido en compuestos orgánicos volátiles usando una mezcla en polvo que contiene el polímero de injerto pulverulento, agua y, opcionalmente,
35 aditivos de polímero, por ejemplo también pigmentos, teniendo la mezcla un contenido en agua del 2 al 40 % en peso. Esta solicitud no menciona una mejora en la dispersión del pigmento, en particular con el uso de pigmentos a base de carbono escasamente dispersables, en un procedimiento de este tipo.

El objetivo de la presente invención consistía en mejorar la dispersión de pigmentos escasamente dispersables en composiciones poliméricas termoplásticas modificadas contra el impacto en un procedimiento de mezclado de una
40 etapa y, en consecuencia, rentable con el fin de mejorar la resistencia y las propiedades de superficie de las composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto.

Un objetivo adicional de la invención consistía en la provisión de un procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen pigmentos escasamente dispersables, en particular pigmentos a base de carbono, que se caracterizan por una dispersión mejorada del pigmento en la matriz polimérica y, en consecuencia, presentan una mejor resistencia y mejores propiedades de superficie.

45 Este primer objetivo se consigue mediante el uso de una mezcla en un procedimiento de mezclado, para la preparación de composiciones poliméricas termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen

A) de 60 a 98 partes en peso, preferentemente de 68 a 95 partes en peso, en particular de 75 a 92 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero de injerto, usado en forma de
50 polvo, que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta,

B) de 2 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 32 partes en peso, en particular de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un compuesto líquido orgánico o inorgánico, y

C) al menos un pigmento,

55 caracterizado porque el compuesto B orgánico o inorgánico líquido se absorbe o adsorbe por el polímero de injerto A y/o el pigmento C, y el punto de ebullición del componente B a presión normal (1 bar) es inferior a la temperatura de la masa fundida de polímero durante el mezclado.

El segundo objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen al menos un pigmento, en el que

(i) en una primera etapa de procedimiento se prepara una mezcla que contiene

5 A) de 60 a 98 partes en peso, preferentemente de 68 a 95 partes en peso, en particular de 75 a 92 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero de injerto, usado en forma de polvo, que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta,

10 B) de 2 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 32 partes en peso, en particular de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un compuesto líquido orgánico o inorgánico,

y

C) al menos un pigmento,

caracterizado porque

15 el compuesto B orgánico o inorgánico líquido se absorbe o adsorbe por el polímero de injerto A y/o el pigmento C, y

el punto de ebullición del componente B a presión normal (1 bar) está por debajo de la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de desgasificación en la etapa de procedimiento (ii),

(ii) y en una segunda etapa de procedimiento se mezclan

20 de 20 a 99 partes en peso, preferentemente de 70 a 98 partes en peso, en particular de 80 a 97 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de un componente (TP) seleccionado del grupo que consiste en al menos un polímero termoplástico o una mezcla de al menos un polímero termoplástico y al menos un polímero de injerto que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta, de acuerdo con el componente A, con

25 de 1 a 80 partes en peso, preferentemente de 2 a 30 partes en peso, en particular de 3 a 20 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de la mezcla preparada en la etapa (i)

y

30 opcionalmente con hasta 40 partes en peso, preferentemente hasta 25 partes en peso, en particular hasta 15 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de los componentes D adicionales, se calientan introduciendo energía mecánica y térmica, se funden y dispersan entre sí, y el compuesto orgánico o inorgánico B se elimina de la masa fundida de polímero en aleación preparado de este modo mediante aplicación de una subpresión.

35 En el sentido de la presente invención, por un "compuesto líquido" de acuerdo con el componente B se entiende compuestos que son líquidos en condiciones normales (1 bar, 25 °C). En una forma de realización preferida se usa agua como compuesto B líquido en la mezcla.

40 Si se usa una mezcla de una pluralidad de compuestos líquidos como componente B, la temperatura del procedimiento durante la eliminación del líquido, es decir la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de desgasificación de la unidad de mezclado, en la etapa de procedimiento (ii) se escoge, preferentemente, para que esté por encima del punto de ebullición del compuesto de mayor ebullición en el componente B, es decir por encima del punto de ebullición del azeótropo, en cada caso a presión normal (1 bar).

El pigmento del componente C es, preferentemente, un representante seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fullereno, grafeno, carbón activado y nanotubos de carbono. El uso de negro de humo es particularmente preferido como pigmento.

45 En una forma de realización especial, el polímero termoplástico en la etapa de procedimiento (ii) es un polímero termoplástico modificado con caucho o una mezcla de al menos dos polímeros con al menos un polímero termoplástico opcionalmente modificado con caucho.

En una forma de realización especial adicional, los polímeros termoplásticos en la etapa de procedimiento (ii) también comprenden composiciones de polímero y mezclas a las que ya se han añadido aditivos.

50 Los componentes A y C se usan en la mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i) preferentemente en una relación en peso de 1:25 a 500:1, preferentemente de 1:1 a 100:1, en particular de 3:1 a 50:1.

En una forma de realización preferida adicional, algo o todo el componente D se usa también como constituyente de la mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i).

En una forma de realización preferida, el componente D está presente en la mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i) en una cantidad de 0 a 80 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 50 partes en peso, en

particular de 1 a 30 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a D en la mezcla pulverulenta.

En una forma de realización preferida, la mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i) es un polvo vertible.

5 En una forma de realización alternativa, es posible añadir a la mezcla de los componentes A a D de acuerdo con la etapa de procedimiento (i) también una cantidad de polímeros termoplásticos (TP) o una cantidad de aditivos diferentes de acuerdo con el componente D en forma granulada. Esto sirve para mejorar el mezclado y dispersión de los componentes en polvo, incluso durante la preparación de la mezcla en polvo en la etapa de procedimiento (i).

10 Los polímeros termoplásticos en forma granulada se usan en la mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i) en una cantidad de 0 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 20 partes en peso, en particular de 1 a 10 partes en peso, con respecto a la suma de todos los componentes en esta mezcla de acuerdo con la etapa de procedimiento (i).

15 Se puede usar como polímeros termoplásticos TP en la etapa de procedimiento (ii), por ejemplo, poliolefinas (tales como polietileno y polipropileno), (co)polímeros de vinilo (tales como poli(cloruro de vinilo)), (co)polímeros de estireno (por ejemplo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno), poli(acrilatos, poli(acrilonitrilo), poli(acetato de vinilo), poliuretanos termoplásticos, poliacetales (tales como polioximetileno y polifenilén éter), poliamidas, poliimidas, policarbonatos, poliésteres, poliéstercarbonatos, polisulfonas, poliarilatos, poliaril éteres, polifenilén éteres, poliarilsulfonas, poliarilsulfuros, polietersulfonas, poli(sulfuro de fenileno), polietercetonas, poliamidimidadas, poliéterimidadas y poliesterimidadas.

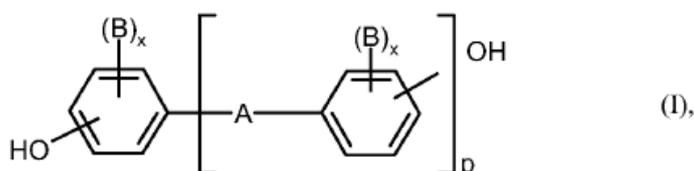
20 En una forma de realización preferida se usa como polímero termoplástico (TP) en la etapa de procedimiento (ii) al menos un representante seleccionado del grupo de los policarbonatos aromáticos, poliéster carbonatos aromáticos, poliésteres aromáticos, poliamidas y, opcionalmente, (co)polímeros de vinilo modificados con caucho, así como mezclas de al menos dos de los polímeros mencionados anteriormente.

En una forma de realización particularmente preferida se usa como polímero termoplástico (TP) en la etapa de procedimiento (ii) al menos un representante seleccionado del grupo de los policarbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos mezclados con al menos un (co)polímero de vinilo opcionalmente modificado con caucho.

25 En la bibliografía se conocen policarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención como el polímero termoplástico (TP) o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2.232.877 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2714544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, el documento DE-A 3.077.934).

35 La preparación de policarbonatos aromáticos se lleva a cabo mediante, por ejemplo, reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, de acuerdo con el procedimiento de interfase, usando, opcionalmente, terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y usando, opcionalmente, agentes de ramificación que tienen una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Es así mismo posible la preparación por medio de un procedimiento de polimerización en estado fundido por reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

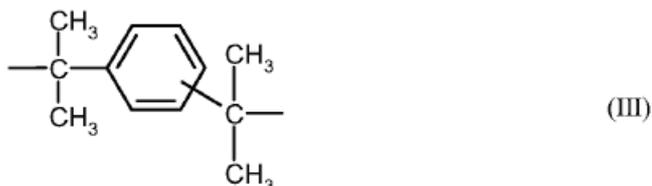
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos la fórmula (I)



en la que

A es un enlace sencillo, alquileno de C₁ a C₅, alquilideno de C₁ a C₅, cicloalquilideno de C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno de C₆ a C₁₂, al que se pueden condensar otros anillos aromáticos que opcionalmente contienen heteroátomos,

45 o un resto de fórmula (II) o (III)



- B es, en cada caso, alquilo de C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
- x en cada caso independientemente entre sí, es 0, 1 o 2,
- 5 p es 1 o 0, y
- R⁵ y R⁶ se pueden seleccionar de forma individual para cada X¹ y son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo;
- X¹ es carbono; y
- 10 m es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ son de forma simultánea alquilo.

Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

- 15 Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados tales como por ejemplo 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

- 20 Otras formas de realización preferidas de los policarbonatos y poliéstercarbonatos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se divulgan en el documento DE 10 2009 005762 A1, páginas 4-7, cuyo contenido relevante se incorpora en esta solicitud.

- 25 Los poliésteres aromáticos adecuados de acuerdo con la invención como polímero termoplástico (TP) son, preferentemente, poli(tereftalatos de alquileno), que se pueden preparar mediante procedimientos conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, Volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

En una forma de realización preferida, los poli(tereftalatos de alquileno) son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, tales como ésteres dimetílicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezcla de dichos productos de reacción.

- 30 Los poli(tereftalatos de alquileno) particularmente preferidos contienen al menos un 80% en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, con respecto al componente de ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 90% en moles, con respecto al componente de diol, de restos de etilenglicol y/o butano-1,4-diol.

- 35 Se da particular preferencia a poli(tereftalatos de alquileno) que solo se han preparado a partir de ácido tereftálico y derivados reactivos (por ejemplo, ésteres dialquílicos de los mismos) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

Otras formas de realización preferidas de los poli(tereftalatos de alquileno) usados en el procedimiento de acuerdo

con la invención se divulgan en el documento DE 10 2009 005762 A1, páginas 15-17, cuyo contenido relevante se incorpora en esta solicitud.

5 Los (co)polímeros de vinilo que son preferentemente adecuados de acuerdo con la invención como polímero termoplástico (TP) son homo- y co-polímeros sin caucho de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C₁ a C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Particularmente adecuados son los (co)polímeros a partir de

10 del 50 al 99 % en peso, preferentemente de 60 a 80, en concreto de 70 a 80 partes en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero, de al menos un monómero seleccionado del grupo de compuestos aromáticos de vinilo (tales como por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y

15 del 1 al 50 % en peso, preferentemente de 20 a 40, en concreto de 20 a 30 partes en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero, de al menos un monómero seleccionado del grupo de cianuros de vinilo (tales como por ejemplo, nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleinimida).

20 El copolímero de estireno y acrilonitrilo es particularmente preferido.

Los (co)polímeros de este tipo son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales, en concreto mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa.

Los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho que son preferentemente adecuados de acuerdo con la invención como el polímero termoplástico (TP) son polímeros de injerto de

25 del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 93 % en peso, en concreto del 70 al 90 % en peso, con respecto a este polímero de injerto, de al menos un monómero de vinilo sobre

del 5 al 50, preferentemente del 7 al 40, en concreto del 10 al 30 % en peso, con respecto a este polímero de injerto, de una o más bases de injerto que tienen temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera particularmente preferente < -20 °C.

30 Las temperaturas de transición vítrea se determinan por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de la T_g como una temperatura en el punto medio (método de la tangente).

La base de injerto generalmente tiene un tamaño de partícula medio (valor d₅₀) de 0,05 a 10 μ m, preferentemente de 0,1 a 2 μ m.

35 El tamaño medio de partícula d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual están, en cada caso, el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar por medio de una medida de ultracentrifuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782- 1796).

Los monómeros de la envuelta del injerto son, preferentemente, mezclas de

40 50 a 99 partes en peso, preferentemente de 60 a 80 partes en peso, en particular de 70 a 80 partes en peso, con respecto a B.1, de compuestos aromáticos y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

45 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40, en concreto de 20 a 30 partes en peso con respecto a B.1, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenilmaleinimida.

Preferentemente, la envuelta de injerto está compuesta por estireno en combinación con acrilonitrilo y/o metacrilato de metilo o de metacrilato de metilo puro.

50 Las bases de injerto adecuadas para los polímeros de injerto son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos EP(D)M, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y, opcionalmente, dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y cauchos de etileno/vinilo, así como cauchos compuestos de silicona/acrilato.

Bases de injerto preferidas son los cauchos de dieno, por ejemplo a base de butadieno e isopreno, o mezclas de los cauchos de dieno o copolímeros de los cauchos de dieno o mezclas de los ismos con otros monómeros copolimerizables con la condición de que la temperatura de transición vítrea de la base de injerto es $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, particularmente preferente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferente $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El caucho de polibutadieno puro es particularmente preferido.

Otras bases de injerto preferidas son cauchos de acrilato, en particular aquellos a base de acrilato de butilo.

(Co)-polímeros de vinilo modificados con caucho particularmente preferidos son polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión) tal como se describe en, por ejemplo, en el documento DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

Otros co(polímeros) de vinilo modificados con caucho preferidos son polímeros ASA que contienen polímeros de injerto de estireno y acrilonitrilo injertado sobre caucho de acrilato de butilo y copolímero de estireno-acrilonitrilo libre.

En una forma de realización preferida, los componentes A y B se mezclan previamente primero en la etapa de procedimiento (i) y, después, se mezclan los componentes C y opcionalmente D. El líquido inorgánico y orgánico de acuerdo con el componente B es adsorbido o absorbido de este modo por el polímero de injerto de acuerdo con el componente A, de modo que la mezcla previa de los componentes A y B y la mezcla de componentes A, B, C y, opcionalmente, D, constituyen mezclas vertibles, preferentemente mezclas en polvo vertibles. Las cantidades de A y B están, son consecuencia, tan equivalentes entre sí que el componente B está unido completamente por el polímero de injerto A. Si y qué cantidad de componente B pueden estar unidos mediante el polímero de injerto A depende, en última instancia, de la naturaleza del componente A (en particular, su porosidad) y de la naturaleza del componente B (en particular, su polaridad y tensión superficial).

La composición obtenida de acuerdo con las etapas de procedimiento (i) y (ii) contiene, preferentemente, del 0,05 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso y, de manera particularmente preferente del 0,2 al 2 % en peso del componente C.

La unidad de mezcla usada en la etapa de procedimiento (ii) tiene una zona de fusión y de mezclado o una zona de fusión y de mezclado combinada (esta "zona de fusión y de mezclado" también se denomina más adelante en el presente documento "zona de amasado y de fusión") y una zona de desgasificación, en la que se fija una presión absoluta p_{abs} de, preferentemente, como máximo 800 mbar, más preferentemente como máximo 500 mbar, de manera particularmente preferente como máximo 200 mbar.

En una forma de realización preferida, la temperatura de la masa fundida del polímero o de la aleación de polímero en la zona de desgasificación es de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferente de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El tiempo de residencia medio para el cual la masa fundida del polímero o de la aleación de polímero está en contacto en la etapa de procedimiento (ii) con el componente B, que se introduce en el procedimiento a través de la mezcla preparada en la etapa de procedimiento (i), está limitada, preferentemente, a como máximo 90 segundos, de manera particularmente preferente a como máximo 60 segundos, más de manera particularmente preferente a como máximo 30 segundos.

La unidad de mezclado es, preferentemente, una extrusora de dos husillos, de manera particularmente preferente una extrusora de dos husillos con ejes co-rotatorios, teniendo el extrusor de dos husillos una relación longitud/diámetro del eje del tornillo de 32 a 44, de manera particularmente preferente de 34 a 38.

En el sentido de la invención, se entiende que "polvo" o "polverulento" significa un componente o una mezcla de una pluralidad de componentes que está en estado sólido de agregación y en la que las partículas tienen los tamaños de partícula medios de menos de 2 mm, preferentemente menos de 1 mm, en concreto menos de 0,5 mm.

"Granulado", en el sentido de la invención, se entiende que significa un componente o una mezcla de una pluralidad de componentes que está en estado sólido de agregación, en la que las partículas sólidas tienen un tamaño de partícula medio de al menos 2 mm y, en general, de como máximo 10 mm. Los granos de granulado pueden tener cualquier forma deseada, por ejemplo una forma lenticular, una forma esférica o una forma cilíndrica.

Otro objeto de la invención son las composiciones preparadas por uno de los procedimientos de acuerdo con la invención descritas anteriormente así como cuerpos moldeados producidos a partir de tales composiciones.

Componente A

El componente A es un polímero de injerto pulverulento o una mezcla de varios polímeros de injerto pulverulentos. Los polímeros de injerto que se usan preferentemente como componente A comprenden uno o más polímeros de injerto de

A.1 del 5 al 95, preferentemente del 20 al 90, en particular del 25 al 50 % en peso con respecto al componente A,

de al menos un monómero de vinilo sobre

A.2 del 95 al 5, preferentemente del 80 al 10, en concreto del 75 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de una o más bases de injerto que tienen temperaturas de transición vítrea $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferente $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 5 Las temperaturas de transición vítrea se determinan por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con determinación de la T_p como una determinación de la temperatura en el punto medio (método tangente).

La base de injerto A.2 generalmente tiene un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferentemente de 0,1 a 2 μm , de manera particularmente preferente de 0,15 a 0,6 μm .

- 10 El tamaño medio de partícula d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual están, en cada caso, el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar por medio de una medida de ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Los monómeros A.1 son, preferentemente, mezclas de

- 15 A.1.1 de 50 a 99 partes en peso, preferentemente de 60 a 80 partes en peso, en particular de 70 a 80 partes en peso, con respecto a A.1, de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tal como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido (met)acrílico (tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

- 20 A.1.2 de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 20 a 40 partes en peso, en concreto de 20 a 30 partes en peso con respecto a A.1, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos ($\text{C}_1\text{-C}_8$) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenilmalenimida.

- 25 Los monómeros preferidos de A.1.1 se seleccionan de al menos uno de los monómeros de estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo; los monómeros preferidos de A.1.2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros de acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo. Monómeros particularmente preferidos son A.1.1 estireno y A.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto A.2 que son adecuadas para los polímeros de injerto A son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos EP(D)M, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y opcionalmente cauchos de dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo y cauchos compuestos de silicona/acrilato.

- 30 Bases de injerto preferidas A.2 son los cauchos de dieno, por ejemplo a base de butadieno e isopreno, o mezclas de los cauchos de dieno o copolímeros de los cauchos de dieno o mezclas de los mismos con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, de acuerdo con A.1.1 y A.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente A.2 sea menor de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ preferentemente, $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferente $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El caucho de polibutadieno puro es particularmente preferido.

- 35 Los copolímeros de injerto A se preparan mediante polimerización por radicales, preferentemente mediante polimerización en emulsión.

Los polímeros de injerto A particularmente adecuados tienen una estructura de núcleo-envuelta.

- 40 El contenido en gel de la base de injerto A.2 en el caso de los polímeros de injerto preparados mediante polimerización en emulsión es de al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso (medido en tolueno).

El contenido en gel de la base de injerto A.2 o de los polímeros de injerto A se determina a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un disolvente adecuado como la fracción que es insoluble en dichos disolventes (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 45 Los cauchos de injerto particularmente adecuados también son polímeros de ABS que se preparan por iniciación redox con un sistema iniciador que comprende hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico, de acuerdo con el documento US 4 937 285. Dado que se sabe que los monómeros de injerto no necesariamente se injertan completamente sobre la base de injerto durante la reacción de injerto, los polímeros de injerto A de acuerdo con la invención se entiende que son los productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se forman de modo concomitante durante el trabajo. Estos productos pueden, en consecuencia, también contener (co)polímero de los monómeros de injerto que está libre, es decir que
- 50 no está químicamente unido al caucho.

Cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con A.2 son, preferentemente, polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, opcionalmente con hasta un 40 % en peso, con respecto a A.2, de otros monómeros etilénicamente

insaturados, polimerizables. Los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos incluyen ésteres alquílicos de C₁ a C₈, por ejemplo ésteres metílicos, etílicos, butílicos, n-octílicos y 2-etilhexílicos; ésteres haloalquílicos, preferentemente ésteres haloalquílicos de C₁ a C₈, tales como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

- 5 Para la reticulación, se pueden copolimerizar monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Los ejemplos preferidos de monómeros de reticulación son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados que tienen de 3 a 12 átomos de C, o de polioles saturados que tienen de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros de reticulación preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que contienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros de reticulación particularmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros de reticulación es, preferentemente, del 0,02 al 5 % en peso, en particular del 0,05 al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto A.2. En el caso de los monómeros de reticulación cíclicos que tienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de la base de injerto A.2.

- 20 “Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que se pueden usar opcionalmente además de los ésteres de ácido acrílico para preparar la base de injerto A.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como la base de injerto A.2 son polímeros de emulsión que tienen un contenido en gel de al menos un 60 % en peso.

Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con A.2 son los cauchos de silicona que tienen sitios activos de injerto, tal como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

25 **Componente B**

Adecuados como componente B en principio son cualquier compuesto líquido orgánico o inorgánico que tiene un punto de ebullición a presión normal (1 bar) por debajo de la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de desgasificación en la etapa de procedimiento (ii), o mezclas de compuestos de este tipo.

- 30 El punto de ebullición del componente B a presión normal es, preferentemente, no superior a 200 °C, más preferentemente no superior a 150 °C, todavía más preferentemente no superior a 130 °C y, de manera particularmente preferente de 70 a como máximo 120 °C.

El uso de agua como componente B es particularmente preferido y ofrece las ventajas adicionales de estar fácilmente disponible, tiene un factor de coste bajo, es seguro trabajar con ella y es ecológica.

- 35 Otros compuestos líquidos adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, dimetilformamida, acetona, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano, tolueno, así como mezclas de estos líquidos.

En una forma de realización preferida adicional, el componente B es una mezcla de agua y al menos un líquido adicional que es miscible parcial o completamente con agua, seleccionado preferentemente del grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, dimetilformamida, acetona, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano y tolueno, más preferentemente un alcohol y, de manera particularmente preferente, etanol e isopropanol.

- 40 En esta forma de realización, el agua y el(los) líquido(s) adicional(es) se usan en una relación de mezcla tal que se forma una mezcla homogénea, es decir de fase única. El contenido en agua de dichas mezclas es, preferentemente, al menos el 50 % en peso, más preferentemente de al menos el 75 % en peso y de manera particularmente preferente de al menos el 90 % en peso.

- 45 El Componente B se elige preferentemente de un modo tal que pueda ser adsorbido o absorbido por el polímero de injerto A de modo que la mezcla de A y B dé una mezcla vertible y no una suspensión.

Componente C

- 50 Se puede usar como componente C, en principio, cualquier pigmento inorgánico u orgánico, natural o sintético deseado. Se entiende que un pigmento es una sustancia que da color que es insoluble en el medio de aplicación (en este caso el polímero termoplástico). Ejemplos de dichos pigmentos son dióxido de titanio, negro de humo, pigmentos de bismuto, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sulfuras metálicos, azul cian de hierro, ultramarino, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromato, pigmentos azo y pigmentos policíclicos.

Como componente C se usan, preferentemente, aquellos pigmentos que tienen fuertes fuerzas de unión entre partículas (fuerzas de van der Waals) porque son particularmente difíciles de dispersar.

El Componente C es, de manera particularmente preferente, al menos un pigmento a base de carbono seleccionado

del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fullereno, grafeno, carbón activado y nanotubos de carbono.

Son adecuados como nanotubos de carbono aquellos que tienen una pared de una sola capa (nanotubos de carbono con una pared= SWCNT) y aquellos que tienen una pared de múltiples capas (nanotubos de carbono con múltiples paredes= MWCNT).

5 Preferentemente se entiende que los nanotubos de carbono (CNT) son nanotubos de carbono cilíndricos que tienen un contenido en carbono de > 95 %, que no contienen carbono amorfo. Los nanotubos de carbono tienen, preferentemente, un diámetro externo de 3 a 80 nm, de manera particularmente preferente de 5 a 20 nm. El valor medio del diámetro externo es, preferentemente, de 13 a 16 nm. La longitud de los nanotubos de carbono cilíndricos es, preferentemente, de 0,1 a 20 μm , de manera particularmente preferente de 1 a 10 μm . Los nanotubos de carbono consisten, preferentemente, en de 2 a 50, de manera particularmente preferente de 3 a 15, láminas de grafito (también denominadas "capas" o "paredes") que tienen un diámetro interno más pequeño de 2 a 6 nm. Dichos nanotubos de carbono también se denominan, por ejemplo, fibrillas de carbono ("*Carbon Fibrils*") o fibras de carbono huecas ("*Hollow Carbon fibers*").

15 Generalmente se conoce la preparación de los CNT usados de acuerdo con la invención (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 5 643 502 y DE-A 10 2006 017 695), la preparación se lleva a cabo, preferentemente, de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento DE-A 10 2006 017 695, de manera particularmente preferente, de acuerdo con el Ejemplo 3 del documento DE-A 10 2006 017 695.

De manera particularmente preferente se usa negro de humo como componente C, siendo en principio adecuado cualquier tipo de negro de humo para usarse como componente C.

20 El negro de humo es un sólido pulverulento negro que, en función de su calidad y uso, consiste sustancialmente en carbono. El contenido en carbono del negro de humo es, en general, del 80,0 al 99,9 % en peso. En los negros de humo que no se han sometido a postratamiento oxidativo, el contenido en carbono es, preferentemente del 96,0 al 95,5 % en peso. Los restos de impurezas orgánicas en el negro de humo se pueden eliminar extrayendo el negro de humo con disolventes orgánicos, por ejemplo con tolueno, y, por tanto, el contenido en negro de humo se puede aumentar a todavía más del 99,9 % en peso. En los negros de humo que se han sometido a postratamiento oxidativo, el contenido en oxígeno puede ser de hasta el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 20 % en peso, en concreto del 5 al 15 % en peso.

30 El negro de humo consiste principalmente en partículas primarias esféricas que tienen un tamaño de, preferentemente, 10 a 500 nm. Estas partículas primarias han crecido juntas para formar agregados de tipo cadena o ramificados. Los agregados son, en general, la unidad más pequeña en la que el negro de humo se puede romper en un procedimiento de dispersión. Muchos de estos agregados se combinan de nuevo mediante fuerzas intermoleculares (de van der Waals) para formar aglomerados. Tanto el tamaño de las partículas primarias como la agregación (estructura) de las mismas se pueden ajustar intencionadamente variando las condiciones de preparación. El experto en la técnica entiende que el término estructura significa la naturaleza de la disposición tridimensional de las partículas primarias en un agregado. La expresión "estructura alta" se usa para los negros de humo que tienen estructuras agregadas ramificadas y reticuladas; por otro lado, "estructura baja" se refiere a estructuras de agregados principalmente lineales, es decir aquellas con poca ramificación y reticulación.

40 El índice de adsorción en aceite, medido de acuerdo con la norma ISO 4656, con ftalato de dibutilo (DBP), se da, en general, como una medida de la estructura de un negro de humo. Un índice de adsorción en aceite alto es indicativo de una estructura alta.

El tamaño de partícula primaria de un negro de humo se puede determinar mediante, por ejemplo, microscopía electrónica de barrido. No obstante, la superficie de BET del negro de humo, determinada de acuerdo con la norma ISO 4652 con adsorción de nitrógeno, también se usa como medida del tamaño de partícula primaria de un negro de humo. Una superficie de BET alta es indicativa de un tamaño de partícula primaria pequeño.

45 La dispersibilidad de los aglomerados de un negro de humo depende del tamaño de partícula primaria y la estructura de los agregados, en la que la dispersibilidad del negro de humo generalmente disminuye a medida que disminuyen el del tamaño de partícula primaria y la estructura.

50 Como producto industrial, el negro de humo industrial se produce mediante combustión incompleta o pirólisis de hidrocarburos. Los procedimientos para producir negro de humo industrial se conocen en la bibliografía. Los procedimientos conocidos para producir negros de humo industriales son, en concreto, los procedimientos en horno, negro de gas, negro de llama, negro de acetileno y negro térmico.

55 La distribución del tamaño de partícula de las partículas primarias, así como el tamaño y la estructura de los agregados de partículas primarias, determina las propiedades tales como la profundidad del color, el tono base y la conductividad del negro de humo. En general, los negros conductores tienen partículas primarias pequeñas y agregados ampliamente ramificados. En general, los negros de humo de color son negros de humo que tienen partículas primarias muy pequeñas y a menudo son sometidos a la posterior oxidación mediante uno de los procedimientos mencionados anteriormente después de que se han producido. De este modo, los grupos óxidos

unidos a la superficie del negro de humo son para incrementar la compatibilidad con las resinas en las que los negros de humo de color se van a introducir y dispersar.

5 Los negros de humo de color se usan, preferentemente, como componente C. En una realización preferida, tienen un tamaño medio de partícula primaria, determinado por microscopía electrónica de barrido, de 10 a 100 nm, más preferentemente de 10 a 50 nm, de manera particularmente preferente de 10 a 30 nm, en particular de 10 a 20 nm. Los negros de humo de color particularmente finamente divididos son, por tanto, particularmente preferidos en el procedimiento de acuerdo con la invención porque la profundidad del color y la resistencia a UV obtenibles con una cantidad específica del negro de humo aumenta a medida que el tamaño de partícula primaria desciende; por otro lado, su dispersibilidad también disminuye, lo que es la razón por la cual los negros de humo muy finamente divididos en particular necesitan una mejora con respecto a la dispersibilidad.

10 Los negros de humo de usados preferentemente como componente C tienen una superficie BET, determinada de acuerdo con la norma ISO 4652 mediante adsorción de nitrógeno, de, preferentemente, al menos 20 m²/g, más preferentemente al menos 50 m²/g, de manera particularmente preferente al menos 100 m²/g, en particular al menos 150 m²/g.

15 Los negros de humo de usados preferentemente como componente C se caracterizan adicionalmente por un índice de adsorción en aceite, medido de acuerdo con la norma ISO 4656 con ftalato de dibutilo (DBP), de, preferentemente, de 10 a 200 ml/100 g, más preferentemente de 30 a 150 ml/100 g, de manera particularmente preferente de 40 a 120 ml/100 g, en concreto de 40 a 80 ml/100 g. Los negros de humo de color que tienen un índice de adsorción de aceite bajo generalmente alcanzan una mejor profundidad del color y se prefieren a este respecto, pero, por otro lado, son, en general, más difíciles de dispersar, razón por la cual dichos negros de humo en particular necesitan una mejora en relación con la dispersibilidad.

20 Los negros de humo usados como componente C pueden usarse y preferentemente se usan en forma de pellas o de perla. La formación de perlas o de pellas se lleva a cabo mediante procedimientos conocidos en la bibliografía y, por otro lado, se usa para incrementar la densidad aparente y mejorar las propiedades de medida (flujo), pero, por otro lado, también se lleva a cabo por motivos de higiene en el lugar de trabajo. La dureza de las pellas o perlas se ajusta preferentemente de un modo tal que aguanten los procesos de transporte y alimentación durante la medida sin dañarse demasiado, pero se rompen completamente en aglomerados de nuevo cuando se someten a fuerzas de cizalla mecánica mayores que se encuentran en, por ejemplo, dispositivos de mezclado en polvo comerciales y/o unidades de mezclado.

30 **Componente D**

El componente D se selecciona del grupo que consiste en aditivos de polímeros comerciales, tales como agentes ignífugos (por ejemplo compuestos de halógeno o compuestos de fósforo tales como ésteres de ácido fosfórico orgánicos oligoméricos o monoméricos, fosfacenos o fosfonatoaminas), sinergistas ignífugos (por ejemplo, óxidos metálicos a nanoescala), aditivos inhibidores de humo (por ejemplo, ácido bórico o boratos), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), lubricantes internos y externos y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, cera de lignito o cera de polioxietileno), auxiliares de la fluidez (por ejemplo, (co)polímeros de vinilo de bajo peso molecular), antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxietéres, poliéteramidas, poliésteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos de la conductividad más allá de la definición de componente C, estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores UV/luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, estabilizadores hidrolíticos), aditivos de acción antibacteriana (por ejemplo, plata o sales de plata), aditivos que mejoran la resistencia al rayado (por ejemplo, aceites de silicona o cargas duras tales como esferas cerámicas (huecas), absorbedores de IR, blanqueantes ópticos, aditivos fluorescentes, materiales de relleno y de refuerzo más allá de la definición del componente C (por ejemplo, talco, fibras de vidrio opcionalmente molidas, vidrio (hueco) o esferas cerámicas, mica, caolín, CaCO₃ y copos de cristal), así como colorantes y pigmentos distintos del componente C, modificadores del impacto distintos del componente A, polímeros termoplásticos molidos y compuestos ácidos de Brønsted como aceptares de bases o mezclas de una pluralidad de los aditivos mencionados.

Ejemplos

50 **Componente A**

Polímero de injerto que se compone del 28 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación de estireno con respecto a acrilonitrilo de 71 a 29 partes en peso como envuelta en el 72 % en peso de una base de injerto particulada como núcleo, que se compone de 46 partes en peso, con respecto a la base de injerto, caucho de silicona y 54 partes en peso, con respecto a la base de injerto, caucho de acrilato de butilo, preparado mediante el procedimiento de polimerización en emulsión.

Componente B

Agua

Componente C

- 5 Black Pearls 800 (Capot Corporation, Leuven, Bélgica): pigmento negro en perla que tiene un tamaño de partícula primaria medio, determinado mediante microscopía electrónica de barrido, de 17 nm, una superficie BET, determinada de acuerdo con la norma ISO 4652 mediante adsorción de nitrógeno, de 210 m²/g, y un índice de adsorción de aceite, medido de acuerdo con la norma ISO 4652 con ftalato de dibutilo (DBP), de 65 ml/100 g.

Componente D

Componente D1

Tetraestearato de pentaeritritol (PETS) usado en forma de polvo

Componente D2

- 10 Irganox B900: Mezcla pulverulenta de un 80 % en peso de Irgafos168 (fosfito de tris-(2,4-di-terc-butil)fenilo) y un 20 % en peso de Irganox 1076 (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) (BASF, Alemania, Ludwigshafen)

Componente D3

- 15 Tinuvin 329: 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol usado en forma de polvo (BASF, Alemania, Ludwigshafen)

Polímero termoplástico (TP)

Componente TP 1

Policarbonato lineal a base de bisfenol A que tiene un peso molecular promedio en peso \bar{M}_w de 25.000 g/mol (determinado por GPC en cloruro de metileno con patrón de policarbonato).

- 20 Componente TP 2

Copolímero de estireno-acrilonitrilo que tiene un contenido en estireno del 76 % en peso y un contenido en acrilonitrilo del 24 % en peso y un peso molecular promedio en peso \bar{M}_w de 100.000 g/mol (determinado por GPC en dimetilformamida con patrón de poliestireno).

Preparación y pruebas de las composiciones de moldeo

- 25 Las composiciones indicadas en la Tabla 1 se mezclaron en un extrusor de dos husillos (ZSK- 25) (Werner y Pfeleiderer, Alemania, Stuttgart) a una velocidad de 220 rpm y con un rendimiento de 20 kg/h a una temperatura de masa fundida en la región de 260 °C y, después de enfriar y solidificar la masa fundida del compuesto, se granularon. La presión en la zona de desgasificación del extrusor fue, en cada caso, 200 mbar.

- 30 En el Ejemplo comparativo 1, los componentes A, C y D1 a D3 se mezclaron primero en un mezclador de polvo de Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (Alemania, Neuenrade). La mezcla pulverulenta preparada de este modo, junto con los dos polímeros termoplásticos TP 1 and TP 2, se midió en la zona de entrada del extrusor de dos husillos, se fundió en la zona de amasado y de mezclado, y los diversos componentes se dispersaron entre sí, y la masa fundida de la aleación de polímero preparada de este modo se desgasificó después en la zona de desgasificación.

- 35 En el Ejemplo 2 de acuerdo con la invención, los componentes A y B premezclaron primero en un mezclador de polvo de Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (Alemania, Neuenrade). El agua (componente B) fue absorbido completamente por el polímero de injerto (componente A), de modo que esta etapa dio una mezcla pulverulenta homogénea cuyo comportamiento de vertido y medición no difirieron de la del componente A. Los componentes D1 a D3 se añadieron a esta premezcla y el mezclado se llevó a cabo de nuevo usando el mezclador Mixaco. La mezcla pulverulenta preparada de este modo, junto con los dos polímeros termoplásticos TP 1 y TP 2, se midió en la zona de entrada del extrusor de dos husillos, se fundió en la zona de amasado y de mezclado, y los diversos componentes se dispersaron entre sí, y la masa fundida de la aleación de polímero preparada de este modo se desgasificó después en la zona de desgasificación.

- 45 Los granulados resultantes del mezclado respectivo se procesaron hasta muestras de ensayo en una máquina de moldeo por inyección (Arburg) a una temperatura de la masa fundida de 260 °C y a una temperatura de la herramienta de 80 °C.

La resistencia al impacto por choque [ak] de las composiciones preparadas se determinó a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 180-1A en las muestras de prueba que miden 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Como medida de la resistencia a temperatura baja de las composiciones preparadas se llevó a cabo una prueba de punción de acuerdo con la norma ISO 6603-2 a -20 °C con las muestras de prueba que miden 60 mm x 60 mm x 2 mm y se determinó la absorción máxima de energía Ep.

5 La resistencia a la distorsión térmica se evaluó por medio del valor Vicat B120 medido de acuerdo con la norma ISO 306-1A en las muestras de prueba que miden 80 mm x 10 mm x 4 mm.

La fluidez del fundido se evalúa con respecto al caudal del volumen fundido (MVR) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 260 °C y con una carga de molde de 5 kg.

La calidad de la superficie se evaluó visualmente en láminas que miden 15 cm x 10 cm x 3 mm. El número de los defectos en la superficie se evaluó con respecto a los aglomerados de injerto de negro de humo no dispersos.

10

Tabla 1:

Formulaciones y propiedades de las composiciones a modo de ejemplo		
	V1	2
Composición		
A	6,82	6,82
B	-	1,00
C	0,99	0,99
D1	0,73	0,73
D2	0,10	0,10
D3	0,79	0,79
TP1	73,04	73,04
TP2	17,53	17,53
Propiedades		
$\alpha_k(23^\circ\text{C})[\text{kJ/m}^2]$	18	46
$E_p(-20\text{ J})[\text{J}]$	44	50
MVR [ml/10 min]	27	27
Vicat B120 [°C]	133	134
Defectos en la superficie	sí	no

15

Una comparación de los Ejemplos 1 (comparativo) y 2 (ejemplo de acuerdo con la invención) muestra que añadiendo aproximadamente el 13 % en peso de agua, con respecto a la suma de los componentes A y B, y manteniendo el procedimiento de mezclado sin cambiar (con la misma entrada de energía específica), puede mejorarse considerablemente la dispersión del negro de humo en la composición termoplástica de policarbonato modificada contra el impacto. La dispersión mejorada del negro de humo se manifiesta en primer lugar en una mejora de la resistencia al impacto con entalla y la ductilidad a temperatura baja y, en segundo lugar, en una mejora significativa en la calidad de la superficie (número reducido de defectos = número reducido de imperfecciones) de objetos moldeados por inyección. Evidentemente, la adición del agua no causa degradación de los polímeros, en particular degradación hidrolítica del policarbonato, que se manifestaría como un aumento del MVR, que no se observa. Además, todo el agua suministrada durante la preparación de la mezcla en polvo puede eliminarse, obviamente, de la composición de polímero de nuevo a través de la desgasificación en la etapa de mezclado, ya que las cantidades residuales de agua conducirían a una disminución del valor Vicat B120, que así mismo no se observa.

25

REIVINDICACIONES

1. Uso de una mezcla en un procedimiento de mezclado para la preparación de composiciones poliméricas termoplásticas modificadas contra el impacto y pigmentadas que contienen
- 5 A) de 60 a 98 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero de injerto, usado en forma de polvo, que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta,
B) de 2 a 40 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un compuesto líquido orgánico o inorgánico y
C) al menos un pigmento,
- 10 **caracterizado porque** el polímero de injerto A y/o el pigmento C absorben o adsorben el compuesto B líquido orgánico o inorgánico y el punto de ebullición del componente B a presión normal se encuentra por debajo de la temperatura de la masa fundida de polímero durante el mezclado.
2. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
- 15 A) de 75 a 92 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero de injerto, usado en forma de polvo, que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta y
B) de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un compuesto líquido orgánico o inorgánico.
- 20 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el pigmento C se selecciona del grupo que consiste en negro de humo, grafito, fullereno, grafeno, carbón activado y nanotubos de carbono.
4. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente B se selecciona del grupo que comprende agua, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, dimetilformamida, acetona, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano, tolueno, así como mezclas de estos líquidos.
- 25 5. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso del componente B se trata de agua.
6. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el componente B es una mezcla de una sola fase de agua y al menos otro líquido que es parcial o completamente miscible con agua, ascendiendo el porcentaje de agua al menos al 90 % en peso.
- 30 7. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la relación del componente A con respecto al componente C es de 3:1 a 50:1.
8. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla contiene al menos un componente D adicional seleccionado del grupo que consiste en polímeros termoplásticos molidos, agentes ignífugos, sinergistas ignífugos, aditivos inhibidores de humo, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo internos y externos, adyuvantes de fluidez, antiestáticos, aditivos de la conductividad, estabilizadores, aditivos de acción antibacteriana, aditivos que mejoran la resistencia al rayado, absorbedores de IR, blanqueantes ópticos, aditivos fluorescentes, materiales de relleno y de refuerzo, colorantes y pigmentos más allá de la definición de componente C, modificadores del impacto más allá de la definición del componente A y compuestos ácidos de Brönsted.
- 35 9. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la mezcla contiene al menos un polímero termoplástico TP o al menos un componente D en forma granulada en un contenido de 1 a 10 partes en peso, con respecto a la suma de todos los componentes en esta mezcla.
- 40 10. Procedimiento para la preparación de composiciones termoplásticas modificadas contra el impacto que contienen al menos un pigmento, en el que
- (i) en una primera etapa de procedimiento se prepara una mezcla que contiene
- 45 (A) de 60 a 98 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero de injerto, usado en forma de polvo, que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta,
B) de 2 a 40 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un compuesto líquido orgánico o inorgánico,
50 y
C) al menos un pigmento,
- caracterizado porque** el polímero de injerto A y/o el pigmento C absorben o adsorben el compuesto B líquido inorgánico u orgánico y

- la temperatura de ebullición del componente B a presión normal (1 bar) se encuentra por debajo de la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de desgasificación en la etapa de procedimiento (ii), (ii) y en una segunda etapa de procedimiento se mezclan
- 5 de 20 a 99 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de un componente (TP) seleccionado del grupo que consiste en al menos un polímero termoplástico o una mezcla de al menos un polímero termoplástico y al menos un polímero de injerto que se compone de un núcleo elástico como el caucho y un componente de polímero injertado como envuelta, de acuerdo con el componente A, con
- 10 de 1 a 80 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de la mezcla preparada en la etapa de procedimiento (i), y opcionalmente con hasta 40 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes usados en la segunda etapa de procedimiento, de componentes adicionales, se calientan, se funden y se dispersan entre sí mediante introducción de energía mecánica y térmica, retirándose de nuevo el compuesto orgánico o inorgánico B de la masa fundida de polímero en aleación preparada de este modo mediante aplicación de una subpresión.
- 15 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso del componente B se trata de agua.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el componente B es una mezcla de una sola fase de agua y al menos otro líquido que es parcial o completamente miscible con agua, ascendiendo el porcentaje de agua al menos al 90 % en peso.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el caso del componente C se trata de negro de humo.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el negro de humo de color de acuerdo con el componente C presenta una superficie BET, determinada mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ISO 4652, de al menos 100 m²/g y un índice de adsorción de aceite, medido con ftalato de dibutilo de acuerdo con la norma ISO 4656, de 40 a 120 ml/100 g.
- 25 15. Composiciones preparadas de acuerdo con uno de los procedimientos de acuerdo con la reivindicación 10.
16. Cuerpos moldeados producidos a partir de composiciones de acuerdo con la reivindicación 15.