



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 613 736

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01) C08K 5/3415 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 27.06.2011 PCT/EP2011/060725

(87) Fecha y número de publicación internacional: 19.01.2012 WO2012007269

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.06.2011 E 11730930 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 21.12.2016 EP 2593510

(54) Título: Masas de moldeo de acrilonitrilo/estireno/butadieno estabilizadas

(30) Prioridad:

18.01.2011 EP 11151249 12.07.2010 EP 10169245 12.07.2010 EP 10169243 12.07.2010 EP 10169250 12.07.2010 EP 10169257

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

25.05.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MINKWITZ, ROLF

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

#### **DESCRIPCIÓN**

Masas de moldeo de acrilonitrilo/estireno/butadieno estabilizadas

10

35

40

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen copolímeros de estireno y cauchos de injerto de modificación de resistencia a impacto con doble enlace oleofínico en la fase de caucho.

Se conocen masas de moldeo termoplástico estabilizadas del tipo más diverso y se pueden emplear ampliamente a causa de su perfil de propiedades adecuado para muchas aplicaciones, en particular su buena resistencia a impacto.

Por el documento US-A-4.692.486 se conocen mezclas de estabilizante que contienen compuestos de Fórmulas (I) y (III) de la presente solicitud para polipropileno, poliuretano y poliestireno, siendo las cantidades empleadas de los componentes de estabilizantes individuales menores o iguales al 0,1 % en peso.

El documento DE-A-103 16 198 desvela mezclas de estabilizante para los más diversos tipos de polímeros termoplásticos, se resalta a modo de ejemplo polipropileno. En el caso de las mezclas estabilizantes se trata de mezclas de tres sustancias. Para los tres componentes de esta mezcla de estabilizante se describen en cada caso múltiples posibles compuestos genéricos y especiales. Como solo una de muchas posibilidades se describen mezclas de estabilizantes que contienen también compuestos de fórmulas (VI), (VII) y (VIII) de la presente solicitud.
 Cada uno de los tres componentes de estabilizante puede estar presente, a este respecto, preferentemente en cantidades del 0,05 al 1 % en peso con respecto al material orgánico. En esta forma de realización es desventajosa la intensa reducción de la tenacidad multiaxial durante la exposición a la intemperie.

El documento US 4 957 953 A desvela composiciones de ABS (Ejemplo 4-1) que no contienen ni un componente C (estabilizante VI) ni un componente D (estabilizante VII).

Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de facilitar masas de moldeo mejoradas a base de masas de moldeo de acrilonitrilo/butadieno/estireno.

30 Por consiguiente, se encontraron nuevas y mejoradas masas de moldeo termoplásticas que contienen:

a) del 3 al 94,6 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno como componente A

b) del 5 al 95,2 % en peso de uno o varios cauchos de injerto de modificación de resistencia a impacto con doble enlace oleofínico en la fase de caucho como componente B

c) del 0,2 al 0,9 % en peso de un compuesto de Fórmula (I) como componente C:

d) del 0,2 al 0,7 % en peso de una mezcla de la Fórmula (II) como componente D:

$$\begin{array}{c|c} & O \\ & &$$

e) del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (III) como componente E:

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (IV):

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (V):

10

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (VI):

5

10

15

20

25

30

f) del 0 al 10 % en peso de uno o varios aditivos que son distintos de los componentes C, D y E como componente F, y

g) del 0 al 40 % en peso de cargas en forma de fibras o partículas como componente G, refiriéndose los % en peso en cada caso al peso total de los componentes A a G y dando juntos el 100 % en peso.

Además se han inventado procedimientos para preparar estas masas de moldeo, su uso para la producción de láminas, cuerpos de moldeo o figuras así como estas láminas, cuerpos de moldeo o figuras.

Mediante la selección especial esencial para la invención de cada componente individual y sus partes de cantidades especiales como las bases de moldeo de acuerdo con la invención, frente a las masas de moldeo estabilizadas conocidas, presenta una resistencia a la intemperie de nuevo mejorada, es decir, como una resistencia de nuevo mejorada a calor, luz y/u oxígeno.

Los objetos, procedimientos y usos de acuerdo con la invención se describen a continuación.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen, con respecto al peso total de los componentes A, B, C, D, E, F y G, que da en total el 100 % en peso,

- a) del 3 al 94,6 % en peso, preferentemente del 10 al 75 % en peso, de forma particularmente preferente del 20 al 70 % en peso del componente A,
- b) del 5 al 95,2 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, de forma particularmente preferentemente del 15 al 40 % en peso del componente B,
- c) del 0,2 al 0,9 % en peso, preferentemente del 0,2 al 0,7 % en peso, de forma particularmente preferentemente del 0,3 al 0,6 % en peso del componente C,
- d) del 0,2 al 0,7 % en peso, preferentemente del 0,2 al 0,4 % en peso del componente D,
- e) del 0 al 0.5~% en peso, preferentemente del 0.1~al 0.5~% en peso, de forma particularmente preferentemente del 0.2~al 0.4~% en peso del componente E
- 35 f) del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0 al 8 % en peso, de forma particularmente preferentemente del 0

- al 5 % en peso del componente F y
- g) del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 25 % en peso, de forma particularmente preferentemente del 0 al 15 % en peso del componente G.
- La proporción del peso del componente C a componente D se encuentra por norma general en el intervalo de 4:1 a 0,25:1, preferentemente de 4:1 a 1:1, de forma particularmente de 3:1 a 1:1.

La proporción en peso del componente D a E se sitúa por normal general en el intervalo de 2:1 a 0,5:1.

#### 10 Componente A:

15

20

40

50

65

Como componente A, las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen uno o varios copolímeros de estireno. A este respecto, en el copolímero pueden estar presentes comonómeros adecuados discrecionales aparte del estireno. Preferentemente se trata de un copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de alfa-metilestireno-acrilonitrilo o copolímero de *N*-fenilmaleinimidina-acrilonitrilo.

Como componente A se pueden utilizar básicamente todos los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de N-fenilmaleinimidina-acrilonitrilo o sus mezclas conocidos por el experto en la materia y descritos en la bibliografía siempre que sus mezclas tengan un índice de viscosidad VZ (medido según la norma DIN 53727 a 25 °C como solución al 0,5 % en peso en dimetilformamida; este método de medición se aplica también a todos los índices de viscosidad VZ mencionados en lo sucesivo) igual o menor de 85 ml/g.

Los componentes A preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, más preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de estireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo así como del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 4 % en peso, en particular del 0 al 3 % en peso de otros monómeros, siendo los % en peso en cada caso en relación con el peso del componente A y dando juntos el 100 % en peso.

Otros componentes A preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de α-metilestireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo así como del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 4 % en peso, en particular del 0 al 3 % en peso de otros monómeros, siendo los % en peso en cada caso en relación con el peso del componente A y dando juntos el 100 % en peso.

Componentes A asimismo preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de *N*-fenilmaleinimida y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo así como del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 4 % en peso, en particular del 0 al 3 % en peso de otros monómeros, siendo los % en peso en cada caso con respecto al peso del componente A y dando juntos el 100 % en peso.

Son componentes A asimismo preferentes mezclas de estos copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo y copolímeros de N-fenilmaleinimida-acrilonitrilo.

Como monómeros adicionales mencionados anteriormente se pueden emplear todos los monómeros copolimerizables tales como por ejemplo *p*-metilestireno, *t*-butilestireno, vinilnaftaleno, acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, por ejemplo con aquellos con restos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, *N*-fenilmaleinimida o sus mezclas.

Los copolímeros del componente A se pueden preparar según métodos conocidos. Se pueden preparar por ejemplo mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa.

#### Componente B:

El componente B se compone preferentemente de uno o varios cauchos de injerto de modificación de resistencia a impacto con doble enlace olefínico en la fase de caucho. El componente B es un copolímero de injerto con distribución bimodal de tamaño de partícula y está contenido en las masas de moldeo de acuerdo con la invención con una proporción del 5 al 80, preferentemente del 10 al 70 y de forma particularmente preferente del 15 al 60 % en peso con respecto a la suma de los componentes A, B, C, D y/o E, así como en caso de que estén presentes F y G. El polímero de injerto B está estructurado a partir de una base de injerto b1 en forma de partículas con elasticidad de caucho "blanda" y una capa superior de injerto b2 "dura". Por norma general, el componente B tiene un índice de hinchamiento de 5 a 20, preferentemente de 6 a 15 y de forma particularmente preferente de 7 a 13.

La base de injerto b1 está contenida con una parte del 40 al 90, preferentemente del 45 al 85 y de forma particularmente preferente del 50 al 80 % en peso en relación con el componente B. Se obtiene la base de injerto b1 mediante polimerización de, con respecto a b1 del 70 al 100, preferentemente del 75 al 100 y de forma particularmente preferente del 80 al 100 % en peso de al menos un dieno b11 conjugado y del 0 al 30,

preferentemente del 0 a 25 y de forma particularmente preferente del 0 al 10 % en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado adicional. Como dienos b11 conjugados se considera butadieno, isopreno, cloropreno o sus mezclas. Preferentemente se usa butadieno o isopreno o sus mezclas, de forma particularmente preferente butadieno.

El constituyente b1 de las masas de moldeo puede contener además a costa de los monómeros b11 otros monómeros b12 que varían en cierto grado las propiedades metálicas y técnicas del núcleo. Se mencionan como ejemplos de tales comonómeros monoetilénicamente insaturados: estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico.

10

Preferentemente se usan estireno, α-metilestireno, acrilato de *n*-butilo o sus mezclas como monómeros b12, de forma particularmente preferente estireno y acrilato de n-butilo o sus mezclas y de forma muy particularmente preferente estireno. Del estireno o acrilato n-butilo o sus mezclas se usan en particular en cantidades tomados en conjunto de hasta el 20 % en peso con respecto a b1.

15

En una forma de realización particular se usa una base de injerto de, en relación con b1:

b11 del 70 al 99.9, preferentemente del 90 al 99 % en peso de butadieno, v b12 del 0,1 al 30, preferentemente del 1 al 10 % en peso de estireno.

20

La capa superior de injerto b2 está contenido con una parte del 10 al 60, preferentemente del 15 al 55 y de forma particularmente preferente del 20 al 50 % en peso con respecto al componente B.

Se obtiene la capa superior de injerto b2 mediante polimerización de, con respecto a b2:

25

b21 del 65 al 95, preferentemente del 70 al 90 y de forma particularmente preferente del 72 al 85 % en peso de al menos un monómero vinilaromático.

b22 del 5 al 35, preferentemente del 10 al 30 y de forma particularmente preferente del 15 al 28 % de acrilonitrilo, b23 del 0 al 30, preferentemente del 0 al 20 y de forma particularmente preferente del 0 al 15 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

30

Como monómeros vinilaromáticos se pueden usar estireno y/o alfa-metilestireno. Como otros monómeros b23 se consideran los monómeros que se han mencionado anteriormente para el componente b12. En particular son adecuados metacrilato de metilo y acrilatos tales como acrilato de n-butilo. Como monómero b23 es muy particularmente adecuado metacrilato de metilo MMA, prefiriéndose una cantidad con respecto a b2 de hasta el 20 % en peso de MMA.

35

40

Los polímeros de injerto se preparan según el procedimiento de la polimerización en emulsión. Habitualmente se polimeriza a de 20 a 100, preferentemente de 30 a 90º. Por norma general se usan también emulsionantes habituales, por ejemplo sales de metales alcalinos de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, sulfosuccinatos, éter sulfonatos o jabones de resina. Con preferencia se toman las sales de metal alcalino, en particular las sales de Na y K, de sulfonatos de alquilo o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono.

45

Por normal general se emplean los emulsionantes en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, en particular del 0,5 al 3 % en peso con respecto a los monómeros empleados en la preparación de la base de injerto b1.

Preferentemente, para la preparación de la dispersión se usa tanta agua que la dispersión tenga un contenido de sólidos del 20 al 50 % en peso. Habitualmente se trabaja con una relación de aqua/monómeros de 2:1 a 0,7:1.

50

Para iniciar la reacción de polimerización son adecuados todos los formadores de radicales que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada al igual que aquellos que se descomponen únicamente de forma térmica al idual due aquellos que hacen esto en presencia de un sistema redox. Como iniciadores de polimerización se consideran preferentemente formadores de radicales, por ejemplo peróxidos tales como preferentemente peroxosulfatos (por ejemplo persulfato sódico o potásico) y compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo. Sin embargo, se pueden emplear también sistemas redox, en particular aquellos a base de hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno.

60

65

55

Por normal general se emplean los iniciadores de la polimerización en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso con respecto a la base de injerto en monómeros b11 y b12.

Los formadores de radicales y también los emulsionantes se añaden a la preparación de reacción por ejemplo de forma discontinua como cantidad total al comienzo de la reacción o divididos en varias porciones paso a paso al comienzo y en uno o varios momentos posteriores o señalando de forma continua durante un determinado intervalo de tiempo. La adición continua se puede realizar también a lo largo de un gradiente que puede ser, por ejemplo, ascendente o descendente, lineal o exponencial o también paso a paso (función de escaleras).

Además se pueden usar también reguladores del peso molecular tales como, por ejemplo, tioglicolato de etilhexilo, *n* o *t* dodecilmercaptano u otros mercaptanos, terpinoles o alfa metilestireno dimérico u otros compuestos adecuados para regular el peso molecular. Los reguladores del peso molecular se añaden de forma discontinua o continua a la preparación de reacción tal como se ha descrito anteriormente para los formadores de radicales y emulsionantes.

Para mantener un valor de pH constante que se encuentra preferentemente en de 6 a 9 se pueden usar también sustancias de tampón tales como Na2HPO4/NaH2PO4, hidrogenocarbonato sódico o tampones a base de ácido cítrico/citrato. Los reguladores y sustancias de tampón se emplean en las cantidades habituales de tal manera que no son necesarias indicaciones más detalladas con respecto a esto.

10

15

35

50

En una forma de realización particularmente preferente se añade un reductor durante el injerto de la base de injerto b1 con los monómeros de b21 a b23.

La base de injerto en una forma de realización particular se puede preparar también mediante polimerización de los monómeros b1 en presencia de un látex de partícula fina (la denominada "forma de proceder de látex de siembra" de la polimerización). Este látex se dispone y puede estar compuesto de monómeros que forman polímeros con elasticidad de caucho o también de otros monómeros tal como ya se han mencionado. Los látex de siembra adecuados están se componen, por ejemplo, de polibutadieno o poliestireno.

En otra forma de realización preferente se puede preparar la base de injerto b1 en el denominado procedimiento de alimentación. En este procedimiento se dispone una determinada parte de los monómeros b1 y se inicia la polimerización, después de lo cual se añade el resto de los monómeros ("parte de alimentación") a1) como alimentación durante la polimerización. Los parámetros de alimentación (diseño del gradiente, cantidad, duración, etc.) dependen de las demás condiciones de la polimerización. En este sentido se aplican también en este caso las explicaciones realizadas en cuanto a la forma de adición del iniciador de radicales o emulsionante. Preferentemente, en el procedimiento de alimentación la parte dispuesta de los monómeros b1 asciende a del 5 al 50, de forma particularmente preferente del 8 al 40 % en peso con respecto a b1. Preferentemente se alimenta la parte de alimentación de a1) en el intervalo de 1-18 horas, en particular 2-16 horas, de forma particularmente 4 a 12 horas.

Además, son adecuados también polímeros de injerto con varias envueltas "blandas" y "duras", por ejemplo, con la estructura de b1-b2-b1-b2 o b2-b1-b2, sobre todo en el caso de partículas de mayor tamaño.

Las condiciones de polimerización exactas, en particular tipo, cantidad y dosificación del emulsionante y de los demás coadyuvantes de polimerización se seleccionan preferentemente de tal manera que el látex obtenido del polímero de injerto B presenta un tamaño de partícula medio definido por el valor d50 de la distribución del tamaño de partícula de 80 a 800, preferentemente de 80 a 600 y de forma particularmente preferente de 85 a 400 medido con ayuda de HDC (W. Wohlleben y H. Schuch en Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes, 2010, editores: Luis M. Gugliotta y Jorge R. Vega, pp. 130 - 153).

Las condiciones de reacción se ajustan entre sí de tal manera que las partículas de polímero de B presentan una distribución bimodal del tamaño de partícula, es decir, una distribución de tamaño con dos máximos más o menos marcados. El primer máximo está marcado más claramente (pico comparativamente estrecho) que el segundo y por norma general se encuentra en de 25 a 200, preferentemente de 60 a 170, de forma particularmente preferente de 70 a 150 nm. Por norma general, el segundo máximo se encuentra en de 150 a 800, preferentemente de 180 a 700, de forma particularmente preferente 200 a 600 nm. A este respecto, el segundo máximo (de 150 a 800 nm) se encuentra con mayores tamaños de partícula que el primer máximo (de 25 a 200 nm).

Preferentemente se consigue la distribución bimodal del tamaño de partícula mediante una aglomeración (parcial) de las partículas de polímero. Para esto se puede proceder por ejemplo del siguiente modo: se polimerizan los monómeros b1, que forman el núcleo, hasta una conversión de habitualmente al menos el 90, preferentemente más del 95 % con respecto a los monómeros empleados. Esta conversión se ha conseguido por norma general después de 4 a 20 horas. El látex de caucho obtenido tiene un tamaño de partícula medio d50 de como máximo 200 nm y una distribución estrecha de tamaño de partícula (sistema prácticamente monodisperso).

En el segundo paso se aglomera el látex de caucho. Por norma general, esto sucede mediante adición de una dispersión de un polímero acriléster. Preferentemente se emplean dispersiones de copolímeros de ésteres de (alquilo C1-C4) de ácido acrílico, preferentemente de acrilato de etilo, con del 0,1 al 10 % en peso de monómeros que forman polímeros polares tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida, N-metilometacrilamida o N-vinilpirrolidona. Se prefiere una composición del 80-98 % de acrilato de etilo y el 2-20 % de metacrilamida, se prefiere en particular una composición del 90-98 % de acrilato de etilo y del 2-10 % de metacrilamida. La dispersión de aglomeración puede contener dado el caso también varios de los polímeros de éster de acrilo mencionados.

La concentración de los polímeros de éster de acrilo en la dispersión usada para la aglomeración debe encontrarse por lo general entre el 3 y el 40 % en peso. En la aglomeración se emplean del 0,2 al 20, preferentemente de 1 a 5 partes en peso de la dispersión de aglomeración con respecto a 100 partes en peso de látex de caucho, en cada

caso calculado para sólidos. La aglomeración se lleva a cabo mediante la adición de la dispersión de aglomeración al caucho. La velocidad de la adición normalmente no es crítica, por lo general dura aproximadamente de 1 a 30 minutos a una temperatura entre 20 y 90 °C, preferentemente entre 30 y 75 °C.

- Además de mediante una dispersión de polímero de éster acrílico, el látex de caucho se puede aglomerar también mediante otros aglomerantes tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido acético. Es posible también una aglomeración mediante presión o congelación (aglomeración a presión o congelación). El experto en la materia conoce los métodos mencionados.
- En las condiciones mencionadas se aglomera solo una parte de las partículas de caucho, de tal manera que se genera una distribución bimodal. A este respecto, después de la aglomeración están presentes en general más del 50, preferentemente entre el 75 y el 95 % de las partículas (distribución de número) en el estado no aglomerado. El látex de caucho parcialmente aglomerado obtenido es relativamente estable, de tal manera que se puede almacenar y transportar sin más sin que aparezca coagulación.
  - Para conseguir una distribución bimodal del tamaño de partícula del polímero de injerto B también es posible preparar dos polímeros de injerto B' y B" distintos, que se diferencian en su tamaño de partícula medio, de forma separada uno de otro de forma habitual y añadir los polímeros de injerto B' y B" en una proporción de cantidades deseada.
  - Habitualmente se lleva a cabo la polimerización de la base de injerto b1 mediante selección de las condiciones de reacción de tal manera que resulte una base de injerto con un determinado estado de reticulación.

20

- Como parámetros esenciales para esto se ha de indicar a modo de ejemplo la temperatura y duración de la reacción, la relación de monómeros, reguladores, iniciadores de radicales y por ejemplo en el procedimiento de alimentación la velocidad de alimentación y la cantidad y el momento de adición de regulador e iniciador.
- Un método para la caracterización del estado de reticulación de partículas de polímero reticuladas es la medición del índice de hinchamiento QI, que es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero más o menos intensamente al reticulado por un disolvente. Son agentes de hinchamiento habituales, por ejemplo, metiletilcetona o tolueno. Habitualmente, el QI de las masas de moldeo b1 de acuerdo con la invención no injertado se encuentra en el intervalo QI = 10 a 60, preferentemente en 15 a 55 y de forma particularmente preferente de 20 a 50 en tolueno.
- Otro método para la caracterización del estado de reticulación es la medición de tiempos de relajación de RMN de los protones móviles, denominados tiempos T2. Cuanto más intensamente reticulada está una red determinada, menores son sus tiempos T2. Los tiempos T2 habituales para las bases de injerto b1 de acuerdo con la invención son tiempos T2 medios en el intervalo de 2,0 a 4,5 ms, preferentemente de 2,5 a 4,0 ms y de forma particularmente preferente de 2,5 a 3,8 ms, medido en muestras con película a 80 °C.
- Otra medida para la caracterización de la base de injerto y su estado de reticulación es el contenido de gel, es decir, la parte del producto que está reticulada y por tanto no es soluble en un disolvente determinado. De forma razonable se determina el contenido de gel en el mismo disolvente que el índice de hinchamiento. Los contenidos de gel habituales de las bases de injerto b1 de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo del 50 al 90 %, preferentemente del 55 al 85 % y de forma particularmente preferente del 60 al 80 %.
  - La determinación del índice de hinchamiento sucede, por ejemplo, según el siguiente procedimiento: aprox. 0,2 g del sólido de una dispersión de base de injerto en película mediante evaporación del agua se hinchan en una cantidad suficientemente grande (por ejemplo 50 g) de tolueno. Después de, por ejemplo, 24 h se aspira el tolueno y se pesa la muestra. Se pesa de nuevo la muestra al vacío después del secado. El índice de hinchamiento es la relación de la pesada después del proceso de hinchamiento con respecto a la pesada en seco después del nuevo secado. Por consiguiente, la parte de gel se calcula a partir de la relación de la pesada en seco después de la etapa de hinchamiento con respecto a la pesada inicial antes de la etapa de hinchamiento (x 100 %).
- La determinación del tiempo T2 tiene lugar mediante medición de la relajación de RMN de una muestra deshidratada y en película de la dispersión de base de injerto. Para esto, por ejemplo, la muestra después de airear durante la noche a, por ejemplo, 60 °C durante 3 h se seca al vacío y después se mide con un aparato de medición adecuado, por ejemplo, aparato minispec de la empresa Bruker a 80 °C. Se pueden comprobar solo las pruebas que se hayan medido según método, ya que la relajación es claramente dependiente de la temperatura.
- La preparación de la capa superior de injerto b2 se puede realizar en las mismas condiciones que la preparación de la base de injerto b1, pudiéndose preparar la capa superior b2 en una o varias etapas del procedimiento. Por ejemplo, en el caso de un injerto en dos etapas se puede polimerizar en primer lugar estireno o α-metilestireno en solitario y después estireno y acrilonitrilo en dos etapas sucesivas. Este injerto en dos etapas (en primer estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una forma de realización preferente. Están descritas otras particularidades en relación con la preparación de los polímeros de injerto en los documentos DE-OS 12 60 135 y 31 49 358.

Es ventajoso llevar a cabo a su vez la polimerización de injertos sobre la base de injerto b1 en emulsión acuosa. Se puede llevar a cabo en el mismo sistema que la polimerización de la base de injerto, pudiéndose añadir además emulsionante e iniciador. Los mismos no tienen que ser idénticos con los emulsionantes o iniciadores usados para la preparación de la base de injerto a1). Así, por ejemplo, puede ser apropiado usar como iniciador para la preparación de la base de injerto b1 un persulfato, sin embargo, emplear un sistema de iniciador redox para la polimerización de la envuelta de injerto b2. Por lo demás, para la selección de emulsionante, iniciador y coadyuvantes de polimerización se cumple lo dicho para la preparación de la base de injerto b1. La mezcla de monómeros que se va a injertar se puede añadir a la mezcla de reacción de una vez, de forma discontinua en varios pasos o preferentemente de forma continua durante la polimerización.

10

Siempre que durante el injerto de la base de injerto b1 no se produzcan polímeros injertados a partir de los monómeros b2, las cantidades que se encuentran por norma general por debajo del 10 % en peso de b2 se asignan a la masa del componente B.

Los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención se pueden continuar usando tal como se producen en la 15 mezcla de reacción, por ejemplo como emulsión o dispersión de látex. Como alternativa y tal como se prefiere para la mayoría de las aplicaciones, no obstante, se pueden tratar también en otra etapa. El experto en la materia conoce medidas para el tratamiento. A esto pertenece, por ejemplo, que se aíslen los copolímeros de injerto B de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante secado por pulverización, cizalla o mediante precipitación con ácidos fuertes o 20 mediante agentes de nucleación tales como compuestos inorgánicos por ejemplo sulfato de magnesio. Pero los copolímeros de injerto B presentes en la mezcla de reacción también se pueden tratar al deshidratarse completa o parcialmente. Asimismo es posible llevar a cabo el tratamiento mediante una combinación de las medidas mencionadas.

25

Habitualmente, el OI de los polímeros de injerto se encuentra en el intervalo OI = 5 a 20, preferentemente de 6 a 15 y de forma particularmente preferente de 7 a 13.

30

La mezcla de los componentes A y B para la preparación de la masa de moldeo se puede llevar a cabo según cualquier forma discrecional según todos los métodos conocidos. Cuando se han preparado estos componentes por ejemplo mediante polimerización en emulsión, es posible mezclar entre sí las dispersiones de polímero obtenidas. precipitar sobre esto los polímeros conjuntamente y tratar la mezcla de polímeros. Sin embargo, preferentemente la mezcla de estos componentes se lleva a cabo mediante extrusión, amasado o laminación conjunta de los componentes, habiéndose aislado los componentes, en caso necesario, previamente de la solución o dispersión acuosa obtenida durante la polimerización. Los productos B obtenidos en dispersión acuosa de la copolimerización de injerto también se pueden deshidratar solo parcialmente y mezclarse como gránulos húmedos con la matriz dura A, realizándose entonces durante la mezcla el secado completo de los copolímeros de injerto B.

35

Componente C:

40

Como componente C de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se emplea un compuesto de Fórmula (I):

45

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 52829-07-9) y su preparación se conocen por el experto en la materia están descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, documento US-A-4 396 769 y los puntos de la bibliografía citadas allí). Se comercializa por BASF SE con la denominación Tinuvin® 770.

Componente D:

50

Como componente D de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se puede emplear un compuesto de Fórmula (II):

55

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 167078-06-0) y su preparación se conocen por el experto en la materia y están descritos en la bibliografía (Carlsson et al., Can. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1982), 20(2), 575-82). Se comercializa por Cytec Industries con la denominación Cyasorb<sup>®</sup> 3853.

#### Componente E:

5

10

Como componente E de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se puede emplear un compuesto de Fórmula (III):

 $H\dot{N}$ 

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 71878-19-8) y su preparación se conocen por el experto en la materia y están descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento EP-A-93 693 y los puntos de la bibliografía citados allí). Se comercializa por BASF SE con la denominación Chimassorb® 944.

Como otro componente E de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se puede emplear un compuesto de Fórmula (IV):

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 101357-37-3) y su preparación se conocen por el experto en la materia y están descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento US-A-5 208 132 y los puntos de la bibliografía citados allí). Se comercializa por ADEKA con la denominación Adeka Stab<sup>®</sup> LA-68.

Como otro componente E de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se puede emplear un compuesto de Fórmula (V):

20

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 82451-48-7) y su preparación se conocen por el experto en la materia y están descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento US-A-4 331 586 y los puntos de la bibliografía citados allí). Se comercializa por Cytec Industries con la denominación Cyasorb® UV-3346.

Como otro componente E de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se puede emplear un compuesto de Fórmula (VI):

Esta amina impedida estéricamente (número de CAS 192268-64-7) y su preparación se conocen por el experto en la materia y están descritos en la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento EP-A-782 994 y los puntos de la bibliografía citados allí). Se comercializa por BASF con la denominación Chimassorb® 2020.

### Componente F:

5

10

15

20

25

30

35

Aparte de los componentes A, B, C, D y E, las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios aditivos o sustancias añadidas distintos de los componentes C, D y E que son típicos y habituales para mezclas de plástico.

Como tales aditivos o sustancias añadidas se mencionan, por ejemplo: colorantes, pigmentos, tintes, antiestáticos, antioxidantes, estabilizantes para mejorar la termoestabilidad, para aumentar la fotoestabilidad, para aumentar la resistencia a hidrólisis y la resistencia a agentes químicos, agentes contra la descomposición térmica y en particular los lubricantes/lubrificantes que son apropiados para la producción de cuerpos de moldeo o piezas de moldeo. La dosificación de estos aditivos adicionales se puede realizar en cualquier estadio del proceso de producción, sin embargo preferentemente en un momento temprano para aprovechar de forma temprana los efectos de estabilización (u otros efectos especiales) del aditivo. Los estabilizantes térmicos o retardantes de la oxidación habitualmente son halogenuros de metal (cloruros, bromuros, yoduros), que se derivan de metales del Grupo I del Sistema Periódico de los Elementos (tales como Li, Na, K, Cu).

Los estabilizantes adecuados como componente E son los fenoles impedidos habituales, pero también "vitamina E" o compuestos estructurados de forma análoga. También son adecuados benzofenonas, resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y otros compuestos. Estos se usan habitualmente en cantidades del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 al 2 % en peso (en relación con el peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

Los agentes lubricantes y de desmoldeo adecuados son ácidos esteáricos, alcohol estearílico, éster de ácido esteárico o en general ácidos grasos superiores, sus derivados y mezclas correspondientes de ácidos grasos con 12 a 30 átomos de carbono. Las cantidades de estas adiciones se encuentran, en caso de que estén presentes, en el intervalo del 0,05 al 1 % en peso (en relación con el peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

También aceites de silicona, isobutileno oligomérico o sustancias similares se consideran como aditivos, las cantidades habituales, ascienden, en caso de que estén presentes, al del 0,05 al 5 % en peso (en relación con el peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención). Asimismo se pueden usar pigmentos, colorantes, aclaradores del color tales como azul ultramarino, ftalocianinas, dióxido de titanio, sulfuros de cadmio, derivados del ácido perilentetracarboxílico.

Los coadyuvantes de procesamiento y estabilizantes, lubricantes y antiestáticos se usan habitualmente en cantidades del 0 al 4 % en peso, preferentemente del 0,01 al 4 % en peso (en relación con el peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

#### Componente G:

10

15

25

35

Como componente G, las masas de moldeo de acuerdo con la invención de los componentes C, D, E y F contienen 20 distintas cargas en forma de fibras o partículas o sus mezclas. A este respecto se trata preferentemente de productos disponibles en el mercado, por ejemplo, fibras de carbono y fibras de vidrio. Las fibras de vidrio que se pueden usar pueden ser de vidrio E, A o C y están dotadas preferentemente de un acabado y un agente de adherencia. Su diámetro se encuentra en general entre 6 y 20 µm. Se pueden emplear tanto fibras sin fin como fibras de vidrio cortadas (staple) o mechas con una longitud de 1 a 10 mm, preferentemente de 3 a 6 mm.

Además se pueden añadir cargas o agentes de refuerzo tales como bolas de vidrio, fibras minerales, filamentos finos, fibras de óxido de aluminio, mica, polvo de cuarzo y wollastonita.

Aparte de los componentes A, B, C, D y dado el caso E y F, las masas de moldeo de acuerdo con la invención 30 pueden contener otros polímeros.

La preparación de las masas de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes se puede realizar según cualquier forma discrecional según todos los métodos conocidos. Sin embargo, preferentemente, la mezcla de los componentes se realiza mediante mezcla en masa fundida, por ejemplo, extrusión, amasado o laminación conjunta de los componentes, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 160 a 400 °C, preferentemente de 180 a 280 °C, habiéndose aislado los componentes, en una forma de realización preferente, previamente de las mezclas de reacción obtenidas en las respectivas etapas de producción parcial o completamente. Por ejemplo, los copolímeros de injerto B se pueden mezclar como granos húmedos con un granulado del copolímero A vinilaromático, realizándose entonces durante la mezcla de secado completo hasta dar los copolímeros de injerto descritos. Se pueden suministrar los componentes en una forma respectivamente pura a dispositivos de mezcla adecuados, en particular extrusoras, preferentemente extrusoras de doble tornillo sin fin, pero también se pueden premezclar en primer lugar componentes individuales, por ejemplo A y B, y mezclarse a continuación con otros componentes A o B u otros componentes, por ejemplo C y D. A este respecto, el componente A se puede emplear como componente preparado de antemano por separado. Pero también es posible dosificar el caucho de acrilatocopolímero vinilaromático independientemente entre sí. En una forma de realización se prepara en primer lugar un concentrado, por ejemplo, de los componentes B y C en el componente A (los denominados lotes de aditivos o lotes maestros) y a continuación se mezclan con las cantidades deseadas de los componentes restantes. Las masas de moldeo se pueden procesar según procedimientos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo hasta dar granulados o, sin embargo, también directamente hasta dar por ejemplo cuerpos de moldeo.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden procesar hasta dar láminas, cuerpos de moldeo de o fibras. Estas láminas, cuerpos de moldeo o fibras son particularmente adecuados para el empleo en el ámbito exterior, es decir, bajo influencia de la intemperie.

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

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan una resistencia a la intemperie mejorada de nuevo con respecto a las masas de moldeo estabilizadas conocidas, es decir, una resistencia mejorada de nuevo frente a calor, luz y/u oxígeno.

65 La invención se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

12

50

45

#### **Ejemplos:**

Método de medición:

Como una medida para la resistencia a la intemperie, en probetas (60 x 60 x 2 mm, producidas según la norma ISO 294 en una herramienta de familia, con una temperatura en masa de 260 ° C y una temperatura de herramienta de 60 °C) se llevó a cabo una exposición a la intemperie de acuerdo con Xenontest según la norma ISO 4892/2, procedimiento A, en el exterior. Después de los tiempos de exposición a intemperie mencionados en la Tabla 1 se realizó la medición del brillo superficial de todas las muestras según la norma DIN 67530 con un ángulo de 10 observación de 60 °.

Como otra medida para la resistencia a la intemperie se calculó el cambio en el espacio cromático ΔE según la norma DIN 52 336 a partir de ΔL, ΔA y ΔB según la norma DIN 6174.

Sustancias de partida 15

25

30

40

50

Los componentes o productos con una "V" antepuesta no están de acuerdo con la invención y sirven para la comparación.

Como componentes A y B (o V-A para la comparación) se emplearon: 20

un copolímero de estireno-acrilonitrilo (ABS) modificado con caucho de butadieno con un índice de AB-i: hinchamiento 9 en tolueno para A6 al imitar el Ejemplo 11 del documento DE 197 28 629 A1. En lugar del componente B1 se usó un copolímero de estireno-acrilonitrilo con un índice de viscosidad de 81 con un peso molecular de 141.000, medido con ayuda de SEC-MALLS (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, página 19).

V-AB-ii: un copolímero de estireno-acrilonitrilo (ABS) modificado con caucho de butadieno con un índice de hinchamiento 23,1 en tolueno modificando el Ejemplo 11 del documento DE 197 28 629 A1 preparado con un 40 % más de terc-dodecilmercaptano en K4. En lugar del componente B1 se usó un copolímero de estireno-acrilonitrilo con un índice de viscosidad de 81 con un peso molecular de 141.000, medido con ayuda de SEC-MALLS (Chi-san Wu, Handbook of size exclusion chromatography and related techniques, página 19).

35 V-AB-iii: un poliestireno comercializado por BASF SE con la denominación Polystyrol® 158K.

Como componente C (o V-C para la comparación) se emplearon:

C-i: un compuesto de Fórmula (I), comercializado por BASF SE con la denominación Tinuvin® 770.

V-C-ii: un compuesto de Fórmula (VII), comercializado por BASF SE con la denominación Tinuvin® 765.

45 Como componente D se empleó:

> D-i: un compuesto de Fórmula (II), comercializado por Cytec Industries con la denominación Cyasorb® 3853.

Como componente E (o V-E para la comparación) se emplearon:

un compuesto de Fórmula (III), comercializado por BASF SE con la denominación Chimassorb® 944. E-i:

un compuesto de Fórmula (IV), comercializado por Adeka con la denominación Adeka Stab® LA-68. E-ii:

un compuesto de Fórmula (V), comercializado por Cytec industries con la denominación Cyasorb® UV-E-iii:

55 una amina estéricamente impedida de alto peso molecular, número de CAS 106990-43-6, comercializado V-E-iii:

por SABO S.p.A. con la denominación Sabostab® 119.

Como componente F (o V-F para la comparación) se emplearon:

5 F-i: Black Pearls 880 de tipo negro de humo, comercializado por Cabot Corporation

Preparación de las masas de moldeo y cuerpos de moldeo:

15

Los componentes A, B, C y D (las respectivas partes en peso véase la Tabla 1) se homogeneizaron en una extrusora de dos tornillos sin fin ZSK39 de la empresa Werner & Pfleiderer a 250 °C y se extruyeron en un baño de agua. Los extruidos se granularon y secaron. A partir de los granulados se produjeron en una máquina de moldeo por inyección a 260 °C de temperatura de masa fundida y 60 °C de temperatura superficial de herramienta probetas y se determinaron las propiedades mencionadas en Tabla 1.

Tabla 1: Composición y propiedades de las masas de moldeo (V antepuesta: para la comparación)

Ejemplo	1	2	3	4	V-5	V-6	V-7	V-8	V-9
Composición									
AB-i	97	97	97	97	-	-	-	97	97
V-AB-ii	-	-	-	-	97	99,75	-	-	-
V-AB-iii			-	-	-	-	99,8	-	-
C-i	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,1	0,5	
V-C-ii	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
D-i	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	-	0,25	0,25 -
E-i	-	0,25	0,25 -	-	0,25	0,1	0,1	0,25	0,25 -
E-i	-	-	0,25	0,25 -	-	-	-	-	-
E-iii	-	-	-	0,25	0,25 -	-	-	-	-
V-E-iV	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
F-i	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades									
Brillo según									
0 h BWZ	97	96	98	96	83	89	102	98	96
500 h BWZ	83	88	87	87	71	65	101	78	74
1000 h BWZ	27	32	35	33	11	5	7	3	2
∆E según									
0 h BWZ	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500 h BWZ	0,3	0,2	0,3	0,3	1,1	1,4	1,2	1,4	1,8
1000 h BWZ	0,8	0,6	0,7	0,6	1,7	2,3	3,8	3,8	4,2

Los ejemplos muestran que las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan, con respecto a las masas de moldeo estabilizadas conocidas, una resistencia a la intemperie mejorada de nuevo, es decir, una resistencia mejorada de nuevo a calor, luz y/u oxígeno. La composición se da en partes en peso y la abreviatura BWZ se refiere a tiempo de exposición a intemperie.

## **REIVINDICACIONES**

1. Masa de moldeo termoplástica que contiene:

10

20

- 5 a) del 3 al 94,6 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno como componente A, usándose como componente A un copolímero de acrilonitrilo, estireno y/o α-metilestireno, fenilmaleinimidina, metacrilato de metilo o sus mezclas,
  - b) del 5 al 95,2 % en peso de uno o varios cauchos de injerto de modificación de resistencia a impacto con doble enlace oleofínico en la fase de caucho como componente B, ascendiendo el índice de hinchamiento del componente B de 5 a 20,
  - c) del 0,2 al 0,9 % en peso de un compuesto de Fórmula (I) como componente C:

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & O \\$$

d) del 0,2 al 0,7 % en peso de una mezcla de la Fórmula (II) como componente D:

e) del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (III) como componente E:

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (IV):

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (V):

5

$$\begin{bmatrix}
N & N \\
N & N
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
N & N \\
N & N
\end{bmatrix}$$

$$N & N \\
N & N \\$$

o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de Fórmula (VI):

- f) del 0 al 10 % en peso de uno o varios aditivos que son distintos de los componentes C, D y E como componente F, y
- g) del 0 al 40 % en peso de cargas en forma de fibras o partículas como componente G, refiriéndose los % en peso en cada caso al peso total de los componentes A a G y dando juntos el 100 % en peso.

5

10

15

25

- 2. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** como componente B se emplea una mezcla de un polímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que contiene
  - del 50 al 80% en peso, con respecto a B, de un polímero B1 de butadieno reticulado de forma elastomérica y del 50 al 20% en peso, con respecto a B, de una envuelta de injerto B2 de un monómero vinilaromático y uno o varios monómeros polares, copolimerizables, etilénicamente insaturados, dado el caso otro monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado en una relación de peso 85:15 al 75:25.
- 3. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas por que** el diámetro de partícula medio del componente B se encuentra entre 50 y 800 nm.
- 4. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** los componentes C a D se emplean en una relación de peso de 3:1 a 1:1 y los componentes D a E en una relación de peso de 2:1 a 0,5:1.
  - 5. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** como componente vinilaromático en B2 se emplea estireno o  $\alpha$ -metilestireno.
  - 6. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** como componente etilénicamente insaturado en B2 se emplea acrilonitrilo y/o metacrilatos de alquilo y/o acrilatos de alquilo con restos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.
- 30 7. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** se emplea de forma bimodal el componente B.
  - 8. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** los componentes A a F se mezclan entre sí a temperaturas de 100 a 300 °C y una presión de 1 a 50 bar en un orden discrecional, a continuación se amasan y se extruyen.
  - 9. Uso de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de cuerpos de moldeo, láminas o fibras.
- 40 10. Uso de masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 9 para la producción de cuerpos de moldeo para componentes de automóviles o piezas de aparatos electrónicos.
  - 11. Cuerpos de moldeo, fibras o láminas de una masa de moldeo termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.