

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 809**

51 Int. Cl.:

C08F 2/26 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014 PCT/EP2014/057823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170406**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014 E 14718577 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2986650**

54 Título: **Masas moldeadas termoplásticas a base de acrilonitrilo, estireno y butadieno**

30 Prioridad:

18.04.2013 EP 13164275

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

11.10.2018

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstrasse 50
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;
AHN, SANGJUN;
BANASZAK, BRIAN J.;
WALKER, ROLAND;
PEPERS, MICHEL;
BARTH, JOHANNES;
MICHELS, GISBERT;
PATCAS, FLORIAN;
HWANG, YOUNGHWHA y
VERSTRAETEN, RUDY**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 685 809 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).

DESCRIPCION

Masas moldeadas termoplásticas a base de acrilonitrilo, estireno y butadieno

5 La invención se refiere a masas moldeadas termoplásticas a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con propiedades mecánicas y ópticas mejoradas, a copolímeros de injerto contenidos en ellas y a un procedimiento para su fabricación y su utilización.

10 Desde hace decenas se conoce producir masas moldeadas termoplásticas, modificando copolimerizados de estireno-acrilonitrilo a través de la incorporación de cauchos. Esto se realiza, por ejemplo, a través de copolimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho así como a través de mezcla posterior de este copolimerizado de injerto con una matriz polímera fabricada separada, que puede estar constituida, por ejemplo, de un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo o de un copolimerizado de metilestireno-acrilonitrilo.

15 Se conoce a partir del documento EP-A 0 022 200 producir masas moldeadas termoplásticas, que contienen una matriz de copolímero de estireno y acrilonitrilo así como un copolimerizado de injerto de un látex de caucho a través de polimerización radical empleando peróxido disulfato potásico como iniciador. Este látex de caucho se somete entonces a una aglomeración, que sirve para incrementar las partículas de caucho. Esta aglomeración se puede realizar, por ejemplo, a través de una reacción del látex de caucho con una emulsión de un copolímero de etilacrilato y amida de ácido metacrílico. A continuación se realiza la producción del caucho de injerto entonces a través de
20 reacción del látex de caucho aglomerado con estireno y acrilonitrilo empleando un iniciador.

25 Además, el técnico conoce que el tamaño de las partículas de caucho tiene una influencia esencial sobre las propiedades físicas de las masas moldeadas termoplásticas. Por razones técnicas de producción, se ha revelado que es ventajoso producir en primer lugar un látex de caucho con un tamaño pequeño de las partículas de caucho e incrementar en una etapa siguiente por medio de un procedimiento de la aglomeración el tamaño de las partículas de caucho. Sin embargo, una dificultad en la etapa de la aglomeración consiste en que la dispersión resultante contiene con frecuencia, además de los productos de aglomeración deseados, también partículas no aglomeradas así como un coagulado, dado el caso con partículas muy grandes.

30 Este coagulado puede influir negativamente en las propiedades mecánicas de las masas moldeadas termoplásticas. En el caso de una separación del coagulado resulta una pérdida de sustancia, dado el caso, clara. Además, interesa un rendimiento lo más alto posible de partículas con el tamaño deseado de las partículas, lo que tiene una importancia especial principalmente en instalaciones industriales.

35 En el documento EP-A 0 077 038 se describe la aglomeración de un caucho dispersado en presencia de una dispersión de un látex que contiene grupos ácidos así como en presencia de un electrolito neutral. Puesto que el látex de aglomeración contiene grupos ácidos libres, debe realizarse la aglomeración con un valor-f no ácido. Este procedimiento tiene el inconveniente de que la efectividad de la aglomeración está muy influenciada por oscilaciones del valor-f, de manera que el valor-f debe mantenerse muy exacto, para obtener resultados reproducibles.

40 A partir del documento EP-A 1 305 345 el técnico conoce otro procedimiento para la aglomeración de un caucho de butadieno, en el que la aglomeración se realiza en presencia de un electrolito básico, por ejemplo en presencia de hidróxido potásico.

45 El documento WO 2008/020012 describe un látex de caucho de butadieno, que contiene de 0 a 10 % en peso de estireno, que se aglomera con la ayuda de un polímero de éster acrílico, en particular un copolímero de etilacrilato y metilacrilamida. Además, se describen copolímeros de injerto producidos a partir de ello, injertados con estireno y acrilonitrilo (SAN), y masas moldeadas termoplásticas con tenacidad al impacto mejorada, que contienen un copolímero de injerto de este tipo y poli(estireno-co-acrilonitrilo) (PSAN) como polímero de la matriz. La base de injerto aglomerada puede presentar una distribución bimodal de los tamaños de las partículas con valores- d_{50} de 80 a 120 nm y de 250 a 550 nm. El polidispersado U de las partículas no se tematiza.

50 El documento DE 10 2005 022 632 A1 describe un aglolátex en forma de partículas, una dispersión de caucho de polibutadieno aglomerada con él y un caucho de injerto-SAN correspondiente, así como una masa moldeada termoplástica de PSAN que contiene el caucho injertado. Como aglolátex se emplea con preferencia un copolímero de etilacrilato y metacrilamida. De manera especialmente preferida, el aglolátex presenta una heterogeneidad U de $\leq 0,35$ y un valor- d_{50} de 65 a 150 nm. Además, se describen cauchos en forma de partículas producidos con la ayuda del aglolátex con una distribución bimodal de los tamaños de las partículas que contiene partículas no aglomeradas y una fracción de partículas aglomeradas. La fracción de partículas aglomeradas presenta de manera muy especialmente preferida una heterogeneidad U de $\leq 0,7$ y de manera especialmente preferida un valor- d_{50} de > 400 nm. De forma ejemplar, se emplean cauchos a base de butadieno y 7 % en peso de estireno.

El documento DE 10 2005 022 635 A1 describe un aglolátex, en particular un copolímero de etilacrilato y

metilacrilamida, con una heterogeneidad $U \leq 0,35$ y un valor- d_{50} de 80 a 190 nm Un caucho de emulsión aglomerado de esta manera presenta al menos una fracción de partículas aglomeradas con una heterogeneidad U de $< 0,35$, de manera especialmente preferida $< 0,30$, y un valor- d_{50} de > 300 nm, con preferencia > 400 nm. Además, se describe un caucho a base de butadieno y 7 % en peso de estireno con una base de injerto-SAN, que contiene una fracción de caucho aglomerada con una heterogeneidad de 0,33 y un valor- d_{50} de 630, así como una masa moldeada termoplástica que lo contiene de PSAN.

Las propiedades mecánicas como tenacidad al impacto en probeta entallada-Charpy de masas moldeadas fabricadas de acuerdo con el estado de la técnica mencionado anteriormente con copolímeros de estireno-acrilonitrilo son, además, dignas de mejora.

Un cometido de la presente invención consiste en preparar masas moldeadas termoplásticas de ABS con tenacidad al impacto mejorada, que se pueden producir por medio de un procedimiento fácil de realizar técnicamente.

Objeto de la invención es un copolímero de injerto B, que está constituido de:

B1: 40 a 85 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), que se puede obtener a través de (a) polimerización de:

(B11): 10,5 a 24,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un aromato de vinilo, en particular estireno, y

(B12): 75,5 a 89,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un dieno, en particular butadieno,

en el que (B11) y (B12) dan como resultado 100 % en peso;

y (b) aglomeración de la base de injerto B1 obtenida a través de la adición de

(C): 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la base de injerto B1, respectivamente, con respecto al contenido de sustancia sólida, de un copolímero (C) que tiene acción aglomerante de:

(C1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C_1 - C_{12} hidrófobos o de alquilmecrilatos de C_1 - C_{12} y

(C2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios comonómeros hidrófilos, que están constituidos del grupo de acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamina y n-butilacrilamina,

en el que (C1) y (C2) dan como resultado 100 % en peso; y

B2: 15 a 60 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto que se puede obtener a través de reacción de la base de injerto B1 aglomerada con una mezcla de:

(B21) 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de estireno y/o de α metilestireno, en particular estireno, y

(B22) 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de acrilonitrilo y/o metilmecrilato, en particular acrilonitrilo,

en el que la suma total de la base de injerto B1 y la funda de injerto B2 da como resultado 100 % en peso:

caracterizado porque

(i) el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U de 0,26 a 0,20 y un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, y

(ii) la base de injerto B1 aglomerada presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomeradas con un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomeradas con valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 450 nm y una polidispersidad U inferior a 0,28.

El diámetro de las partículas d_{50} , que se designa también como valor- d_{50} de la distribución integral de las masas, se define en este caso como el valor, en el que el 50 % en peso de las partículas presentan un diámetro menor y el 50 % en peso de las partículas presentan un diámetro mayor que el valor- d_{50} .

En la presente solicitud se determina el diámetro medio en peso de las partículas d_w con una centrífuga de discos (por ejemplo, DC 24000 de CPS Instruments Inc. con una velocidad de rotación del disco de 24000 UpM). El

diámetro medio en peso de las partículas d_w se define de acuerdo con la fórmula siguiente: (ver. Lagaly, O. Schulz y R. Ziemehl, Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985 -1087-3, página 282, Fórmula 8.3b :

$$d_w = \text{Suma} (n_i * d_i^4) / \text{Suma} (n_i * d_i^3)$$

n_i : número de las partículas con el diámetro d_i .

La heterogeneidad U en el sentido de la presente solicitud es una medida para la anchura de la distribución de los tamaños de las partículas dentro de un (co)polímero en forma de partículas o bien de una fracción de un (co)polímero en forma de partículas. La heterogeneidad se define en el sentido de la presente solicitud como $U = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$. Cuanto menor es el valor U, tanto más estrecha es la distribución.

Base de injerto (B1)

Como componente de dieno (B12) se emplea, por ejemplo, isopreno y/o butadieno, con preferencia se emplea butadieno.

Como componente (B11) se puede emplear un alfa-metilestireno y/o estireno, con preferencia se emplea sólo estireno.

Para la base de injerto B1 se emplea, en general, el componente dieno (B12) en una cantidad de 75,5 a 89,5 % en peso, en particular de 76 a 89 % en peso, de manera preferida de 78 a 88 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 79 a 86 % en peso, y el componente de aromato de vinilo (B11) se emplea en una cantidad de 10,5 a 24,5, en particular de 11 a 24 % en peso, con preferencia de 12 a 22 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 14 a 21 % en peso.

Se prefiere una base de injerto B1 de butadieno y estireno en la composición mencionada anteriormente.

Para la fabricación de la base de injerto (B1) se polimerizan los componentes (B12) y B11) en emulsión acuosa de acuerdo con procedimientos conocidos por el técnico a temperaturas, en general, de 20 a 100 °C, con preferencia de 50 a 90 °C.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la adición de los monómeros se realiza de tal manera que en primer lugar se añade sólo aromato de vinilo (B11), un particular estireno en una cantidad de 3 a 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12) y se polimeriza. A continuación se realiza la adición y polimerización de una mezcla de dieno (B12) y aromato de vinilo (B11) residual.

Durante la polimerización se pueden utilizar emulsionantes habituales como sales alcalinas de ácidos alquílicos o alquilsulfónico, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos más elevados con 10 a 30 átomos de carbono o jabones de resina. Con preferencia se emplean las sales de sodio o potasio de sulfonatos de alquilo o de ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono. Es favorable emplear los emulsionantes en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, con preferencia de 0,5 a 2 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros utilizados para la base de injerto (B1). En general, se trabaja con una relación de agua/monómero de 2 : 1 a 0,7 : 1.

Como iniciadores de la polimerización sirven en particular los persulfatos habituales como peroxodisulfato potásico, pero también son adecuados sistemas Redox. Las cantidades de iniciadores, por ejemplo 0,1 a 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros empleados para la fabricación de la base de injerto (B1), se ajustan al peso molar deseado.

Como sustancias auxiliares de la polimerización se pueden emplear sustancias tampón habituales, a través de las cuales se ajustan valores-f con preferencia de 6 a 10, por ejemplo bicarbonato de sodio o pirofosfato de sodio, así como, en general, de 0,1 a 3 % en peso de un regulador de peso molecular como mercaptano, terpinol o α -metilestireno dímero.

Las condiciones exactas de polimerización, en particular el tipo, dosificación y cantidad del emulsionantes se seleccionan dentro de las zonas indicadas anteriormente de tal manera que la base de injerto (B1) presenta un valor- d_{50} como se define a continuación, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-2427960.

La base de injerto B1 presenta, en general, un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm, de manera especialmente preferida de 80 a 110 nm.

La polidispersidad U de la base de injerto B1 es con preferencia inferior a 0,35, en particular inferior a 0,33.

Se prefiere una base de injerto con un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una polidispersidad U inferior a 0,35, en particular inferior a 0,33.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en la presente solicitud, la determinación del diámetro medio en peso de las partículas d_w se realiza con una centrífuga de discos (por ejemplo, DC 24000 de CPS Instruments Inc. con una velocidad de rotación del disco de 24000 UpM). El diámetro medio en peso de las partículas d_w se define de acuerdo con la fórmula siguiente: (ver Lagaly, O. Schulz y R. Ziemehl, Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985 -1087-3, página 282, Fórmula 8.3b:

$$d_w = \text{Suma} (n_i * d_i^4) / \text{Suma} (n_i * d_i^3)$$

n_i : número de las partículas con el diámetro d_i .

La suma se realiza desde el diámetro más pequeño hasta el diámetro mayor de la distribución de los tamaños de las partículas. Debería mencionarse que para una distribución de los tamaños de las partículas con la misma densidad, el diámetro medio en volumen de las partículas d_v es igual al diámetro medio en peso de las partículas d_w .

El diámetro medio de las partículas, que se designa también como valor- d_{50} de la distribución integral de las masas, se define en este caso como el valor, en el que el 50 % en peso de las partículas presentan un diámetro menor y el 50 % en peso de las partículas presentan un diámetro mayor que el valor- d_{50} .

Los valores- d_{10} y d_{90} se definen de la siguiente manera: d_{10} es el diámetro, en el que el 10 % en peso de las partículas son menores que este valor y d_{90} es el diámetro, en el que el 90 % en peso de las partículas es menor que este valor.

La heterogeneidad U o polidispersidad en el sentido de la presente solicitud es una medida para la anchura de la distribución de los tamaños de las partículas dentro de un (co)polímero en forma de partículas o bien de una fracción de un (co)polímero en forma de partículas. La polidispersidad U se define en el sentido de la presente solicitud como $U = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$. Cuanto menor es el valor U, tanto más estrecha es la distribución.

Componente de acción aglomerante (C)

Par la aglomeración de la base de injerto (B1) se emplea un componente (C) de acción aglomerante, un copolímero de (C1) uno o varios alquilacrilatos de C_1 a C_{12} hidrófobos o alquilmetacrilatos de C_1 a C_{12} y (C2) uno o varios comonomeros hidrófilos del grupo que está constituido por archilamida, metilacrilamida, etilacrilamina y n-butilacrilamida. El componente de acción aglomerante (C) presenta de acuerdo con la invención una polidispersidad U de 0,26 a 0,20 y un valor- d_{50} de 110 a 140 nm.

La composición del copolímero (C) es, en general, la siguiente:

(C1) 80 a 99,9, con preferencia 90 99,9 % en peso del componente (C1) y
(C2) 0,1 a 20, con preferencia 0,1 a 10 % en peso del componente (C2)

en la que la suma de los monómeros (C1) y (C2) es precisamente 100 % en peso.

Como monómeros (C1) se utilizan con preferencia alquilacrilatos de C_1 - C_4 o también sus mezclas. Se prefiere etilacrilato como monómero (C1).

Como monómero (C2) se prefiere metacrilamida.

En este caso, se prefiere un copolímero (C) de etilacrilato y metilacrilamida. Especialmente preferido es un copolímero (C) de 92 a 98 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y 2 a 8 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), dimetilacrilamida.

Muy especialmente preferido es un copolímero (C) de 93 a 97 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y de 3 a 7 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de metilacrilamida.

Se prefieren copolímeros (C) con un peso molecular (M_w) de 30.000 a 300.000 g/mol.

Especialmente preferido es un copolímero (C) descrito anteriormente, que presente un núcleo, que está constituido por al menos uno de los monómeros hidrófobos mencionados como componente (C1), con preferencia de etilacrilato, en el que este núcleo está injertado con un copolímero, que está constituido por los componentes (C1) y

(C2).

Especialmente preferido es el copolímero C constituido de

5 (c₁₁) 5 a 20 % en peso, con respecto a la cantidad total del copolímero C, de uno o varios monómeros hidrófobos (C1), con preferencia etilacrilato, como núcleo;
(c₁₂) 80 a 95 % en peso, con respecto a la cantidad total del copolímero C, de una cáscara injertada sobre el núcleo, constituida de

10 (c₁₂₁) 93 a 97 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de al menos un monómero hidrófobo (C1), con preferencia etilacrilato;
(c₁₂₂) 3 a 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de al menos un monómero hidrófilo (C2), con preferencia metilacrilamida.

15 Muy especialmente preferido es el copolímero C constituido de

(c₁₁) 8 a 12 % en peso, con respecto a la cantidad total de copolímero C, de etilacrilato como núcleo, y
(c₁₂) 88 a 92 % en peso, con respecto a la cantidad total del copolímero C, de una cáscara injertada sobre el núcleo de

20 (c₁₂₁) 93 a 97 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de etilacrilato y
(c₁₂₂) 3 a 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de metilacrilamida.

25 De manera correspondiente, se prefiere un procedimiento para la producción del componente (C) de acción aglomerante que contiene los componentes monómeros (C1) y (C2), en particular etilacrilato y metilacrilamida, en el que se polimeriza en primer lugar una cantidad parcial de (C1), en particular etilacrilato (formación de la base) así como a continuación se añade la cantidad parcial residual de (C1), en particular etilacrilato, y (C2), en particular metilacrilamida, como mezcla. Las cantidades parciales corresponden a las relaciones de cantidades descritas anteriormente.

30 La fabricación del copolímero C de acción aglomerante C empleado de acuerdo con la invención se puede realizar de acuerdo con procedimientos conocidos por el técnico, de manera especialmente ventajosa a través de polimerización de la emulsión, en el que se pueden emplear los emulsionantes mencionados anteriormente para la base de injerto B1.

35 En este caso, se emplea de acuerdo con la invención con preferencia sales de sodio y de potasio de alquilsulfonatos con 10 a 18 átomos de carbono. Es favorable emplear los emulsionantes en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, con preferencia de 0,5 a 2 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros del copolímero (C).

40 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de los copolímeros de núcleo/cáscara (C) descritos anteriormente a través de una polimerización de la emulsión que comprende las etapas:

45 (x) polimerización de la emulsión de al menos un monómero (C1) como se ha definido anteriormente en una primera etapa y
(y) adición de una mezcla de monómeros, que comprende los monómeros (C1 + C2) en otra etapa,

50 en la que las etapas (x) e (y) se realizan en presencia de al menos un emulsionante, que se emplea en la etapa (x) en una cantidad de 0,05 a 0,50 % en peso, con preferencia de 0,05 a 0,20 % en peso, y en la etapa (y) en una cantidad de 0,45 a 4,50 % en peso, con preferencia de 0,45 a 1,80 % en peso, respectivamente, con respecto a la cantidad total de monómeros.

55 Como emulsionante en el procedimiento de acuerdo con la invención mencionado anteriormente se han revelado como ventajosos de la misma manera las sales de sodio y sales de potasio con 10 a 18 átomos de carbono

Otro objeto de la invención son copolímeros de núcleo/cáscara (C) que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente.

60 Como preferencia, el copolímero (C) se emplea como dispersión acuosa, por decirlo así como látex de aglomeración.

Con preferencia, el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U inferior a 0,26, de manera

especialmente preferida inferior a 0,25.

De acuerdo con una forma de realización, la polidispersidad U del copolímero (C) de acción aglomerante reside en el intervalo de 0,26 a 0,20, en particular en el intervalo de 0,25 a 0,21.

5 El copolímero (C) de acción aglomerante presenta un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, con preferencia de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida, se emplea un copolímero (C) de acción aglomerante con una polidispersidad U inferior a 0,26, en particular inferior a 0,25, y con un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

15 De acuerdo con una forma de realización, se emplea un copolímero (C) de acción aglomerante con una polidispersidad U en el intervalo de 0,26 a 0,20, en particular en el intervalo de 0,25 a 0,21, y con un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

En el sentido de la presente solicitud, las formas de realización mencionadas anteriormente se pueden combinar entre sí.

20 Con preferencia se emplea un copolímero (C) de 92 a 98 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y 2 a 8 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de metilacrilamida con una polidispersidad U inferior a 0,26, en particular inferior a 0,25, y con un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

25 Además, se emplea de una manera preferida un copolímero (C) de 92 a 98 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y de 2 a 8 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de metilacrilamida con una polidispersidad U en el intervalo de 0,26 a 0,20, en particular en el intervalo de 0,25 a 0,21, y con un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

30 De una manera especialmente preferida se emplea un copolímero (C) de 93 a 97 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y de 3 a 7 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de metilacrilamida con una polidispersidad U inferior a 0,26, en particular inferior a 0,25, y con un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera todavía más preferida de 120 a 135 nm.

35 Además de una manera muy especialmente preferida se emplea un copolímero C que está constituido de

40 (c_{11}) 8 a 12 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de (c_{12}) 88 a 92 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de una cáscara injertada sobre el núcleo, que está constituida por

45 (c_{121}) 93 a 97 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de etilacrilato y (c_{122}) 3 a 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros que forman la cáscara, de metilacrilamida, que presenta una polidispersidad U en el intervalo de 0,25 a 0,21 y un valor- d_{50} de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, de manera muy especialmente preferida de 120 a 135 nm.

50 Aglomeración de la base de injerto (B1)

La aglomeración de la base de injerto (B1) se realiza, en general, a través de la adición de una dispersión del copolímero (C) descrito anteriormente. La concentración del copolímero (C) en la dispersión utilizada para la aglomeración debe estar, en general, entre 3 a 60 % en peso, con preferencia entre 5 a 40 % en peso.

55 Durante la aglomeración se emplean, en general, de 0,1 a 5 partes en peso, con preferencia de 0,3 a 3 partes en peso, de la dispersión del copolímero C sobre 100 partes de la base de injerto B1, calculado en cada caso sobre sustancias sólidas.

60 La aglomeración se realiza, en general, a una temperatura de 20 a 120°C, con preferencia de 30 a 100°C, de manera especialmente preferida de 30 a 75°C. La adición de C se puede realizar de una vez o en porciones, de forma continua o con un perfil de admisión durante un periodo de tiempo determinado.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la adición de C se realiza de tal forma que por cada minuto se introducen de 1/1 a 1/100 de la cantidad total de C. El tiempo de aglomeración, es decir, el tiempo a partir del

comienzo de la adición de C hasta el comienzo de la copolimerización de injerto siguiente, va con preferencia desde un minuto hasta varias horas, por ejemplo hasta 2 horas, de manera especialmente preferida de 10 a 60 minutos.

5 Dado el caso, para la aglomeración se pueden añadir electrolitos básicos en una cantidad de 1 a 50 % en peso (con respecto a 100 % en peso del contenido de sustancia sólida del copolímero C). Como electrolitos básicos se contempla hidróxidos orgánicos o inorgánicos. Se contemplan sobre todo hidróxidos inorgánicos. De manera especialmente preferida se emplean hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. De acuerdo con una de las formas de realización especialmente preferidas, se utiliza KOH como electrolito básico. De acuerdo con otra forma de realización preferida, se emplea NaOH como electrolito básico.

10 Pero también se pueden emplear mezclas de dos o más electrolitos básicos. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando debe controlarse con exactitud el crecimiento de las partículas de caucho. Así, por ejemplo, puede ser favorable emplear mezclas de LiOH con KOH o mezclas de LiOH con NaOH. De la misma manera es posible utilizar mezclas de KOH y NaOH y pertenece a otra forma de realización preferida. En general, los electrolitos se desprenden antes de la adición. Disolvente preferido es la fase acuosa.

15 Con preferencia, se emplean soluciones diluidas, por ejemplo soluciones de una concentración en el intervalo de 0,001 a 0,1, en particular de 0,001 a 0,05, con preferencia inferior a 0,03, por ejemplo inferior a 0,025 g de electrolito básico / ml de disolvente.

20 La adición de los electrolitos básicos se puede realizar antes de la adición del copolímero C, al mismo tiempo de forma conjunta o separada de éste o después de la adición de B1. También es posible premezclar los electrolitos básicos en la dispersión de C.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida, la adición de los electrolitos básicos se realiza antes de la adición del polimerizado de la aglomeración. En general, el electrolito básico se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 4 % en peso, con preferencia de 0,05 a 2,5, en particular de 0,1 a 1,5 % en peso, con respecto al caucho B (sustancia sólida).

30 El valor-f durante la aglomeración es, en general, de 6 a 13. De acuerdo con una forma de realización preferida, el valor-f es de 8 a 13.

Base de injerto aglomerada B1

35 La base de injerto aglomerada B1 obtenida después de la aglomeración presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de las fracciones x) e y), en la que x) es una fracción de partículas no aglomeradas e y) es una fracción de partículas aglomeradas con un valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 450 nm y una polidispersidad U de 0,27 a 0,20. Las partículas no aglomeradas de la fracción x) presentan, en general, un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm.

40 La porción en peso de las partículas de la fracción x) de la base de injerto aglomerada B1 es, en general, de 15 a 40 % en peso, con preferencia de 20 a 30 % en peso, y la porción de las partículas de la fracción y) es de 60 a 85 % en peso, con preferencia de 70 a 80 % en peso, con respecto a la masa total de las partículas x) e y) dan como resultado conjuntamente 100 % en peso.

45 Con preferencia, la base de injerto aglomerada B1 presenta una fracción y) de partículas aglomeradas con un valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 450 nm, con preferencia de 350 a 400 nm, y/o una polidispersidad U inferior a 0,27, en particular inferior a 0,26.

50 La dispersión obtenida de la base de injerto aglomerada B1 es relativamente estable y se puede almacenar y transportar sin más, sin que se inicie la coagulación.

A partir de la base de injerto aglomerada B1 se fabrican copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención.

55 Copolímero de injerto B

Para la fabricación de los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención, se injerta la base de injerto aglomerada B1 con los monómeros B21 y B22.

60 El copolímero de injerto B contiene, en general, de 40 a 85 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1) y de 15 a 60 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto (B2). La suma de B1 y B2 da como resultado 100 % en peso.

La funda de injerto (B2) se puede obtener a través de reacción de (B21) de 70 a 90 % en peso, con preferencia de 75 a 85 % en peso, de estireno y/o de α -metilestireno, en particular estireno, y de 10 a 30 % en peso, con preferencia de 15 a 25 % en peso, de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y/o metilmetacrilato, en particular acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto aglomerada (B1). La suma de B21 y B22 da como resultado 100 % en peso.

5 Las fundas de injerto B2 preferidas están constituidas de: B2-1 copolímeros de estireno y acrilonitrilo, B2-2 copolímeros de α -metilestireno y acrilonitrilo. Especialmente preferidos son B2-1 copolímeros de estireno y acrilonitrilo.

10 Las fundas de injerto B2 especialmente preferidas se obtienen a través de reacción de 75 a 85 % en peso de estireno y de 15 a 25 % en peso de acrilonitrilo.

La funda de injerto (B2) se genera después de la realización de la aglomeración descrita anteriormente de la funda da injerto (B1) con preferencia a través de un procedimiento de polimerización de la emulsión.

15 La copolimerización de injerto para la generación de la funda de injerto (B2) se puede realizar en el mismo sistema que la polimerización de la emulsión para la fabricación de la base de injerto B1, de manera que, en caso necesario, se pueden añadir otros emulsionantes así como sustancias auxiliares. La mezcla de monómeros que debe injertarse de acuerdo con una forma de realización de la invención se puede añadir de una vez, distribuida sobre varias fases - por ejemplo para la formación de varias bases de injerto - o de forma continua durante la polimerización. Con preferencia, los monómeros B21 y B22 (en particular estireno y acrilonitrilo) se pueden añadir al mismo tiempo.

20 La funda de injerto (B2) se polimeriza de acuerdo con una forma de realización de la invención en presencia de la base de injerto aglomerada (B1), obtenida de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. a partir de una mezcla de monómeros, que está constituida por los componentes B21 y B22, en particular estireno y acrilonitrilo. En este caso, los monómeros se pueden añadir individualmente o mezclados entre sí. Por ejemplo, se puede injertar en primer lugar B21 sólo y a continuación una mezcla de B21 y B22. Es ventajoso realizar esta copolimerización de injerto de nuevo en emulsión acuosa en las condiciones descritas anteriormente para la base de injerto.

25 Los detalles para la realización de la reacción de injerto se conocen por el técnico y se publican, por ejemplo, en los documentos DE-A 24 27 960 y EP-A 0 062 901.

Son preferidos copolímeros de injerto B, que están constituidos por:

35 B1: 40 a 85 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), que se puede obtener a través de (a) polimerización de:

(B11): 10,5 a 24,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de estireno, y

(B12): 75,5 a 89,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno,

40 en el que (B11) y (B12) dan como resultado 100 % en peso;

y (b) aglomeración de la base de injerto B1 obtenida a través de la adición de

(C): 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la base de injerto B1, respectivamente, con respecto al contenido de sustancia sólida, de un copolímero (C) que tiene acción aglomerante de:

(C1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C_1 - C_{12} hidrófobos o de alquilmetacrilatos de C_1 - C_{12} y

50 (C2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios comonómeros hidrófilos, que están constituidos del grupo de acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamina y n-butilacrilamina,

en el que (C1) y (C2) dan como resultado 100 % en peso; y

55 B2: 15 a 60 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto que se puede obtener a través de reacción de la base de injerto B1 aglomerada con una mezcla de:

(B21) 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de estireno y/o de α metilestireno, en particular estireno, y

60 (B22) 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de acrilonitrilo y/o metilmetacrilato, en particular acrilonitrilo,

en el que la suma total de la base de injerto B1 y la funda de injerto B2 da como resultado 100 % en peso:

caracterizado porque

(iii) el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor- d_{50} de 100 a 150 nm, y

5 (iv) la base de injerto aglomerada B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomeradas con un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomeradas con un valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 450 nm y una polidispersidad U de 0,27 a 0,20.

10 Los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención se pueden continuar utilizando, como se producen en la mezcla de reacción, por ejemplo como emulsión de látex o dispersión de látex. Pero de manera alternativa, también se pueden procesar en otra etapa. Las medidas para el procesamiento son conocidas, en principio, por el técnico. A las medidas de procesamiento pertenecen, por ejemplo, el aislamiento de los copolimerizados de injerto B a partir de la mezcla de reacción, por ejemplo a través de secado por pulverización, cizallamiento o a través de precipitación con ácidos fuertes o por medio de otros agentes de precipitación, por ejemplo a partir de compuestos inorgánicos como sulfato de magnesio, A las etapas de procesamiento pertenece también el secado del caucho aislado. El contenido de sustancia sólida de la dispersión del caucho de injerto es aproximadamente 40 % en peso.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención a través de:

(i) polimerización de los monómeros B12 y B11 en emulsión acuosa para obtener una base de injerto B1 en forma de partículas,

25 (ii) aglomeración de la base de injerto B1 en forma de partículas que está presente en una emulsión por medio de un copolímero (C) de acción aglomerante, en el que el copolímero (C) presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor- d_{50} de 100 a 150 nm, para obtener una base de injerto B1 en forma de partículas aglomeradas, y a continuación

(iii) polimerización de los monómeros B21 y B22 de la funda de injerto en emulsión acuosa en presencia de la base de injerto B1 en forma de partículas aglomeradas.

30 B, B12, B11, B1, C, B21 y B22 tienen el significado indicado para el copolímero de injerto de acuerdo con la invención.

35 De acuerdo con el procedimiento según la invención, la base de injerto B1 en forma de partículas obtenida presenta, en general, un valor- d_{50} de 80 a 120 nm.

De acuerdo con una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se realiza la etapa (i) como se describe a continuación:

40 (i) polimerización de los monómeros B12 y B11 en emulsión acuosa para formar una base de injerto B1 en forma de partículas, que presenta un valor- d_{50} de 80 a 120, en la que

(i-I) en primer lugar se polimeriza sólo el monómero (B11) en una cantidad de 3 a 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12), y a continuación

45 (i-II) se polimeriza una mezcla de monómero (B12) y el monómero residual (B11).

De acuerdo con otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (i) es como se ha descrito anteriormente, estando caracterizada la etapa (i-II) por:

50 (i-IIa) polimerización de una primera mezcla de monómeros (B12) y (B11) de 4 a 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

(i-IIb) y polimerización siguiente de otra mezcla de monómeros residuales (B12) y (B11) de 80 a 93 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

55 en el que la suma de los monómeros (B11) y (B12) en (i-I), (i-IIa) y (i-IIb) da como resultado 100 % en peso.

De acuerdo con otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (i) es como se ha descrito anteriormente, estando caracterizada la etapa (i-II) por:

60 (i-IIa) polimerización de una primera mezcla de monómeros (B12) y (B11) de 4 a 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

(i-IIb) y polimerización siguiente de otra mezcla de monómeros residuales (B12) y (B11) de 80 a 93 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

en el que la suma de los monómeros (B11) y (B12) en (i-I), (i-IIa) y (i-IIb) da como resultado 100 % en peso y porque la relación de los monómeros (B12) y (B11) en las secciones parciales (i-IIa) y (i-IIb) es diferente.

5 De acuerdo con otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (i) es como se ha descrito anteriormente, estando caracterizada la etapa (i-II) por:

(i-IIa) polimerización de una primera mezcla de monómeros (B12) y (B11) de 4 a 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

10 (i-IIb) y polimerización siguiente de otra mezcla de monómeros residuales (B12) y (B11) de 80 a 93 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12),

en el que la suma de los monómeros (B11) y (B12) en (i-I), (i-IIa) y (i-IIb) da como resultado 100 % en peso y porque la relación de los monómeros (B12) y (B11) en las secciones parciales (i-IIa) y (i-IIb) es constante.

15 Otro objeto de la invención es una masa moldeada termoplástica, que contiene el copolímero de injerto B de acuerdo con la invención y un copolímero termoplástico A así como, dado el caso, otros componentes K.

Objeto de la invención es una masa moldeada termoplástica, que contiene un copolímero termoplástico A y un copolímero de injerto B así como, dado el caso, otros componentes K, en la que la masa moldeada contiene:

20 A: 40 a 80 % en peso de al menos un copolímero termoplástico A, que se puede obtener a partir de:

A1: 20 a 31 % en peso, con respecto al copolímero A, de acrilonitrilo, y

25 A2: 69 a 80 % en peso, con respecto al copolímero A, de estireno o de α -metilestireno o de una mezcla de estireno y α -metilestireno,

B: 20 a 60 % en peso del copolímero de injerto B de acuerdo con la invención; y

K: 0 a 5 % en peso de otros componentes K,

30 en la que la suma de A, B y K da como resultado 100 % en peso.

Copolímero A

35 El copolímero A se fabrica con preferencia a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o α -metilestireno a través de polimerización de la masa o en presencia de uno o varios disolventes. En este caso se prefieren copolímeros A con masas molares M_w de 50.000 a 300.000 g/mol, pudiendo determinarse las masas molares, por ejemplo, a través de dispersión de la luz en tetrahidrofurano (GPC con detección-UV). El copolímero A forma la matriz de la masa moldeada termoplástica.

40 El copolímero A puede contener en particular o estar constituido por:

(Aa) poliestireno-acrilonitrilo, fabricado, con respecto a (Aa), a partir de 69 a 80 % en peso, de estireno y de 20 a 31 % en peso de acrilonitrilo, o

45 (Ab) poli- α -metilestireno-acrilonitrilo, fabricado, con respecto a (Ab), a partir de 69 a 80 % en peso, de α -metilestireno y de 20 a 31 % en peso de acrilonitrilo, o

(Ac) una mezcla de la matriz de copolímero (Aa) y de la matriz de copolímero (Ab).

50 El copolímero A se puede obtener también a través de copolimerización de acrilonitrilo, estireno y α -metilestireno. No obstante, en principio, se pueden utilizar también matrices de polímero, que contienen otros componentes de monómeros.

55 El peso molecular numérico medio (M_n) de la matriz de copolímero A es con preferencia de 15.000 a 100.000 g/mol (determinado por medio de GPC con detección-UV). La viscosidad (V_z) de la matriz de copolímero A (medida según DIN 53726 a 25°C en una solución al 0,5 % en peso en DMF) es, por ejemplo, de 50 a 120 ml/g. A través de polimerización de la masa o bien polimerización de la solución, por ejemplo en tolueno o etilbenceno, se puede fabricar la matriz de copolímero A de acuerdo con un procedimiento como se describe, por ejemplo, en KunststoffHandbuch, Vieweg-Daumiller, Vol. V, (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, página 122, líneas 12 y siguientes.

60 Como ya se ha descrito anteriormente, el componente preferido de la matriz de copolímero A es un poliestireno-acrilonitrilo, poli- α -metilestireno-acrilonitrilo o sus mezclas. En una forma de realización preferida de la invención, se aísla el componente A después de la fabricación de acuerdo con procedimientos conocidos por el técnico y se procesa con preferencia en un granulado.

Otro objeto de la invención es una masa moldeada termoplástica, que contiene adicionalmente al menos otro polímero termoplástico (TP), seleccionado del grupo de los policarbonatos, poliéster carbonatos, poliésteres y poliamidas.

- 5 Los copolímeros A empleados en la masa moldeada de acuerdo con la invención se pueden mezclar también, por ejemplo, con otros polímeros termoplásticos (TP). En este caso, se contemplan en particular poliamidas parcialmente cristalinas, copoliamidas parcialmente aromáticas, poliésteres, polioxialquileno, poliarilensulfuros, polietercetonas, cloruro de polivinilo y/o policarbonatos.
- 10 Los policarbonatos o bien poliéster carbonatos adecuados pueden ser lineales o ramificados. Los productos ramificados se obtienen con preferencia a través de la incorporación de 0,05 a 2,0 % en mol, con respecto a la suma de los difenoles empleados, en tres o más de tres compuestos trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres o más de tres grupos-OH fenólicos. Los policarbonatos o bien poliéster carbonatos pueden contener halógeno ligado aromáticamente, con preferencia bromo y/o cloro. No obstante, con preferencia, están libres de halógeno. Tienen
- 15 pesos moleculares medios (M_w , media en peso, determinada, por ejemplo, a través de ultracentrifugación o medición con luz dispersa de 10000 a 200000, con preferencia de 20000 a 80000.

Poliésteres termoplásticos adecuados son con preferencia polialquiltereftalatos, es decir, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados aptos para reacción (por ejemplo, dimetilésteres o anhídridos) y

20 dioles alifático, cicloalifáticos y arilalifáticos y mezclas de tales productos de reacción. Los polialquiltereftalatos preferidos se pueden producir a partir de ácidos tereftálicos (o sus derivados aptos para reacción) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C, de acuerdo con métodos conocidos (ver *Kunststoff-Handbuch*, Vol. VIII. página 695 y siguientes, Carl Hanser Verlag, Munich 1973). En polialquiltereftalatos preferidos, de 80 a 100, con preferencia de 90 a 100 % en mol de los restos de ácido dicarboxílico son restos de ácido tereftálico y de 80 a 100,

25 con preferencia de 90 a 100 % de los restos de diol son restos de etilenglicol y/o butandiol-1,4. Los polialquiltereftalatos pueden contener, además de restos de etilenglicol o bien de butandiol-1,4., de 0 a 20 % en mol de restos de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 12 átomos de carbono (ver, por ejemplo DE 2 407 647, DE 2 407 776 así como DE 2715 932). Los polialquiltereftalatos se pueden ramificar a través de la incorporación de pequeñas cantidades de alcoholes trivalentes o tetravalentes, como se

30 describen en los documentos DE 1 900 270 y US 3.692.744

Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiletano y trimetilpropano y pentaeritrit. Es aconsejable no utilizar más de 1 % en mol del agente de ramificación, con respecto al componente ácido. Se prefieren polialquiltereftalatos, que han sido fabricados sólo a partir de ácido

35 tereftálico y sus derivados aptos para la reacción (por ejemplo, sus dialquilesteres) y etilenglicol y/o butandiol-1,4 y mezclas de estos polialquiltereftalatos. Polialquiltereftalatos preferidos son también copoliésteres; que están fabricados a partir de al menos dos de los componentes de alcohol mencionados anteriormente: copoliésteres especialmente preferidos son poli-(etilenglicolbutandiol-1,4)-tereftalatos.

40 Poliamidas adecuadas son homopoliamidas conocidas, copoliamidas y mezclas de estas poliamidas. Pueden ser poliamidas parcialmente cristalinas y/o amorfas. Como poliamidas parcialmente cristalinas son adecuadas poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolimerizados correspondientes de estos componentes.

Además, se contemplan poliamidas parcialmente cristalinas, cuyo componente ácido está constituido total o

45 parcialmente de ácido tereftálico y/o de ácido isoftálico y/o de ácido suberínico y/o de ácido sebácico y/o de ácido azelaico y/o de ácido atípico y/o de ácido ciclohexandicarboxílico, cuyo componente de diamina está constituido total o parcialmente de m- y/o p-xililendiamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforondiamina y cuya composición se conoce. Además, se pueden mencionar poliamidas, que se fabrican total o parcialmente a partir de lactamas con 7-12 átomos de carbono en el anillo, dado

50 el caso utilizando al mismo tiempo uno o varios de los componentes de partida mencionados anteriormente.

Como poliamidas amorfas se pueden emplear productos conocidos, que se obtienen a través de policondensación de diaminas como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xililendiamina, Bis-(4-aminociclohexil)-metano, Bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-di-

55 metil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3-aminometil,3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano con ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decandicarboxílico, ácido heptadecandicarboxílico, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

60 También son adecuados copolímeros, que se obtienen a través de policondensación de varios monómeros, además de copolímeros, que se producen con la adición de ácidos aminocarboxílicos, como ácido ϵ -aminocaprónico, ácido ω -aminoundecánico o ácido ω -aminolaurínico y sus lactamas. Poliamidas amorfas especialmente adecuadas son poliamidas fabricadas a partir de ácido isoftálico, hexametildiamina y otras diaminas como 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-tri-metilhexametildiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-

(aminometil)-norborneno; o a partir de ácido Isoftálico, 4,4'-diaminodiclohexilmetano y ϵ -caprolactama; o a partir de ácido Isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano y laurilactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla de isómeros de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.

5 También se pueden emplear mezclas de dos o más de los polímeros mencionados (TP). Las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener, con respecto a la cantidad de copolímero A más copolímero de injerto B, de 0 a 90 % en peso, con preferencia de 0 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 0 a 20 % en peso de los polímeros (TP) mencionados anteriormente.

10 Se prefiere una masa moldeada termoplástica de acuerdo con la invención, que está constituida por copolímero A y copolímero de injerto B así como, dado el caso, otros componentes K.

Como otros componentes (K), la masa moldeada termoplástica puede seleccionar uno o varios componentes seleccionados del grupo que está constituido por agentes dispersantes (DM), sustancias de relleno (F) y aditivos (D).

15 Como componente K, las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener, además, también de 0 a 5 % en peso, de sustancias de relleno en forma de fibras o de partículas (F) o sus mezclas, en cada caso con respecto a la cantidad de los componentes A más B más K. Por ejemplo, como sustancias de relleno o de refuerzo se pueden añadir fibras de vidrio, que pueden estar dotadas con una cola y un adhesivo, bolas de vidrio, fibras minerales, fibras de óxido de aluminio, mica, harina de cuarzo o wollastonita. Además, se pueden mezclar copos de metal, polvo de metal, fibras de metal, sustancias de relleno recubiertas de metal, por ejemplo

20 Fibras de vidrio recubiertas de níquel así como otras sustancias de aportación, que blindan las ondas electromagnéticas, con las masas moldeadas de acuerdo con la invención. Adicionalmente, se pueden añadir fibras de carbono, negro de carbón, en particular negro de carbón de conductividad o fibras de C recubiertas de níquel.

25 A las masas moldeadas de acuerdo con la invención se pueden añadir, como sustancias aditivas y sustancias de procesamiento, diferentes aditivos (D) en cantidades de 0 a 5 % en peso. Como aditivos (D) se contemplan todas aquellas sustancias, que se emplean normalmente para el procesamiento o dotación de los polímeros.

30 Se mencionan de forma ejemplar, por ejemplo, colorante, pigmentos, agentes colorantes, antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores para mejorar la estabilidad térmica, estabilizadores para elevar la estabilidad a la luz, estabilizadores para elevar la estabilidad a la hidrólisis y la estabilidad a los productos químicos, agentes contra la destrucción térmica y en particular lubricantes / deslizantes, que son convenientes para la producción de los cuerpos moldeados o bien piezas moldeadas. La posición de estos otros aditivos se puede realizar en cualquier fase del proceso de fabricación, pero con preferencia en un instante anterior para aprovechar precozmente los efectos de la estabilización (u otros efectos especiales) del aditivo. Con respecto a otros aditivos y sustancias auxiliares se remite, por ejemplo, a "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter and Müller, 4ª Edición, Hanser Publ., Munich, 1996.

40 Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, dióxido de titanio, ftalocianina, azul ultramarinos, óxidos de hierro y negro de carbón, así como toda la clase de los pigmentos orgánicos.

Colorantes adecuados son, por ejemplo, todos los colorantes, que se pueden utilizar para la coloración transparente, semitransparente o no transparente de polímeros, en particular aquéllos, que son adecuados para la coloración de copolímeros de estireno.

45 Como agentes antiinflamables adecuados se pueden utilizar, por ejemplo, los compuestos que contienen halógeno o que contienen fósforo, conocidos por el técnico, hidróxido de magnesio, así como otros compuestos habituales, o sus mezclas.

50 Antioxidantes adecuados son, por ejemplo, antioxidantes fenólicos impedidos de un núcleo o de varios núcleos, que pueden estar sustituidos y también pueden estar puenteados sobre sustituyentes. A ellos pertenecen, además de los compuestos monómeros, también compuestos oligómeros, que pueden estar constituidos por varios cuerpos de base fenólicos. Además, se contemplan hidroquinonas y compuestos sustituidos similares a hidroquinona, de la misma manera antioxidantes a base de tocoferoles y sus derivados. También se pueden utilizar mezclas de diferentes antioxidantes. En principio, se pueden emplear todos los compuestos de venta en el mercado o adecuados para copolímeros de estireno, por ejemplo antioxidantes de la serie Irganox. Junto con los antioxidantes fenólicos mencionados anteriormente de forma ejemplar se pueden utilizar al mismo tiempo los llamados co-estabilizadores, en particular co-estabilizadores que contienen fósforo o azufre. Tales co-estabilizadores que contienen P o S son conocidos por el técnico.

60 Estabilizadores adecuados contra la actuación de la luz son, por ejemplo, diferentes resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas. Como agentes mates se contemplan tanto sustancias inorgánicas como talco, bolas de vidrio o carbonatos metálicos (como, por ejemplo, $MgCO_3$, $CaCO_3$) como también partículas de polímeros – en particular partículas esféricas con diámetros d_{50} por encima de $1 \mu m$ – por ejemplo, a base de

metilmetacrilato, compuestos de estireno, acrilonitrilo o sus mezclas. Además, se pueden utilizar también polímeros, que contienen monómeros ácidos y/o básicos.

5 Agentes anti-goteo adecuados son, por ejemplo, politetrafluoretileno, polímeros-(Teflón) y poliestireno de peso molecular ultra-alto (masa molar M_w por encima de 2000000).

10 Como ejemplos de sustancias de rellano en forma de fibras o bien en forma de polvo se mencionan fibras de carbono o fibras de vidrio en forma de tejidos de vidrio, esteras de vidrio, o madejas de seda de vidrio, vidrio cortado, bolas de vidrio así como wollastonita, de manera especialmente preferida fibras de vidrio. En el caso de utilización de fibras de vidrio, éstas pueden estar dotadas para la mejor compatibilidad con los componentes de la mezcla con una cola y un adhesivo.

15 La incorporación de fibras de vidrio se puede realizar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como también en forma de mechas sin fin (Rovings).

Como sustancias de relleno en forma de partículas son adecuados, por ejemplo, negro de carbón, ácido silícico amorfo, carbonato de magnesio, cuarzo en polvo, mica, bentonita, talco, feldespato o en particular silicatos de calcio como wollastonita y caolín.

20 Antiestáticos adecuados son, por ejemplo, derivados de amina, como N,N-bis(hidroxiálquil)alquilamina o -alquilenamina, polietilenglicoléster, copolímeros de etilenoxidiglicol u propilenoxidiglicol (en particular copolímeros de dos bloques o de tres bloques de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno) y mono y diestearatos de glicerina, así como sus mezclas.

25 Estabilizadores adecuados con, por ejemplo, fenoles impedidos, pero también vitamina E o bien compuestos constituidos de forma similar a ellos, como también productos de condensación butilado de p-cresol y dicitlopentadieno. También son adecuados estabilizadores-HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), benzofenona, resorcina, salicilatos, benzotriazoles. Otros compuestos adecuados son, por ejemplo, éster de ácido tiocarboxílico. También se pueden emplear alquilésteres de C_6 - C_{20} del ácido tiopropiónico, especialmente los ésteres de estearilo y ésteres de laurilo. También se pueden emplear ésteres de dilaurilo del ácido tiodipropiónico (dilauriltiodipropionato), ésteres de diesterarilo del ácido tiodipropiónico (diesteariltiodipropionato) o también sus mezclas. Otros aditivos son, por ejemplo, absorbentes-HALS, como bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato o absorbentes-UV como 2H-benzotriazol-2-il-(4-metilfenol). Tales aditivos se emplean normalmente en cantidades de 0,01 a 2 % en peso (con respecto a la mezcla total).

35 Agentes lubricantes y agentes de desmoldeo adecuados son ácido esteárico, alcohol estearílico, ácido de éster esteárico, ceras de amida, (bisestearilamida), ceras de poliolefina o bien ácidos grasos generalmente más elevados, sus derivados y mezclas de ácido graso correspondientes con 12 a 30 átomos de carbono. También es especialmente adecuado etileno-bis-estearamida (por ejemplo, Irgawax, fabricante Ciba, Suiza)

40 Las cantidades de estos aditivos están en el intervalo de 0,05 a 5 % en peso..

45 También aceites de silicona, isobutileno oligómero o sustancias similares se contemplan como aditivos. Las cantidades habituales, en el caso de que se utilicen, son de 0,001 a 3 % en peso, con respecto a la cantidad de los componentes A más B más K. También se pueden utilizar pigmentos, colorantes, aclaradores de color como azul ultramarino, ftalocianina, dióxido de titanio, sulfuros de calcio, derivados del, ácido perilentetracarboxílico. Los agentes de procesamiento y estabilizadores como estabilizadores-UV, estabilizadores térmicos (por ejemplo productos de reacción butilados de p-cresol y dicitlopentadieno; Wingstay L; fabricante: Omnova; o, en cambio, dilauriléster del ácido tiodipropiónico, Irganox PS 800, fabricante: BASF), lubricantes y antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno- óxido de propileno como Pluronic (fabricante: BASF) se emplean, en el caso de que se utilicen, normalmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, con respecto a la masa moldeada total.

Los aditivos individuales se utilizan, en general, en las cantidades habituales en cada caso.

55 La producción de las masas moldeadas de acuerdo con la invención a partir de los componentes A y B (y, dado el caso, otros polímeros (TP), y los componentes K como sustancias de relleno (F) así como otros aditivos (D) habituales) se puede realizar de acuerdo con todos los métodos conocidos. No obstante, con preferencia la mezcla de los componentes se realiza a través de la mezcla de la colada, por ejemplo extrusión común, amasado o laminación de los componentes. Esto se puede realizar a temperaturas en el intervalo de 160 a 400°C, con preferencia de 180 a 280°C. En una forma de realización preferida, se aísla parcial o totalmente el componente (B) previamente de la dispersión acuosa contenida en las etapas de producción respectivas. Por ejemplo, los copolímeros de injerto B se pueden mezclar como grumo/polvo húmedo o seco (por ejemplo con una humedad residual de 1 a 40 %, en particular de 20 a 40 %) con los polímeros de la matriz, realizándose entonces durante la mezcla el secado completo de los copolímeros de injerto. El secado de las partículas se puede realizar también de

acuerdo con el documento DE-A 19907136.

Otro objeto de la invención es la utilización de las masas moldeadas descritas para la producción de piezas moldeadas como placas o productos semiacabados, láminas, fibras o también de espumas así como las piezas moldeadas correspondientes como placas, productos semiacabados, láminas, fibras o espumas.

El procesamiento se puede realizar por medio de los procedimientos conocidos del procesamiento de termoplásticos, en particular la producción se puede realizar a través de moldeo térmico, extrusión, fundición por inyección, calandrado, burbujas de cuerpos huecos, prensado, sinterización en prensa, embutición profunda o sinterización, con preferencia a través de fundición por inyección.

Las masas moldeadas de acuerdo con la invención presentan propiedades mecánicas excelentes como tenacidad y rigidez.

Por lo demás, para las masas moldeadas de acuerdo con la invención se ha encontrado un brillo mejorado de la superficie.

La invención se explica en detalle a través de los siguientes ejemplos y las reivindicaciones de patente. En primer lugar se agrupan brevemente los métodos de investigación empleados para la caracterización de los polímeros:

a) Tenacidad al impacto en probeta entallada Charpy [kJ/m^2]:

La tenacidad al impacto en probeta entallada se determina en cuerpos de ensayo (80 x 10 x 4 mm, fabricados a través de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta de 70°C) a 23°C de acuerdo con ISO 179-1A .

b) Fluidez (MVR [$\text{ml}/10 \text{ min}$]):

La fluidez se determina en una colada de polímero a 220°C y con 10 kg de carga según ISO 1133.

c) Tamaño de las partículas [nm]:

Para la medición del tamaño medio en peso de las partículas d_w de las dispersiones de caucho de la base de injerto B1 y de la base de injerto aglomerada B1 se utilizó una centrífuga de discos DC 24000 de CPS Instruments Inc. La medición se realizó en 17,1 ml de una solución de azúcar acuosa con un gradiente de densidad de sacarosa de 8 a 20 % en peso, para conseguir un comportamiento de flotación estable de las partículas. Un látex de polibutadieno con una distribución estrecha y un tamaño medio de las partículas de 405 nm se utilizó para la calibración, Las mediciones se realizaron con un número de revoluciones del disco de 24000 UpM a través de la inyección de 0,1 ml de una dispersión de caucho diluida (solución de sacarosa acuosa 24 % en peso, que contiene aproximadamente 0,2 – 2 % en peso de partículas de caucho) en la centrífuga de discos, que contiene la solución de azúcar acuosa con un gradiente de densidad de sacarosa de 8 a 20 % en peso.

Para la medición del tamaño medio en peso de las partículas d_w del copolímero de acción aglomerante (C) con la centrífuga de discos DC 24000 de CPS Instruments Inc. se utilizaron 17,1 ml de una solución de azúcar acuosa con un gradiente de densidad de sacarosa de 3,5 a 15,5 % en peso para conseguir un comportamiento de sedimentación de las partículas. Un látex de poliuretano (densidad de las partículas 1,098 g/ml) con una distribución estrecha y un tamaño medio de las partículas de 155 nm se utilizó para la calibración. Las mediciones se realizaron con un número de revoluciones del disco de 24000 UpM a través de la inyección de 0,1 ml de una dispersión diluida del copolímero C (fabricado a través de dilución con agua hasta un contenido de 1 – 2 % en peso) en la centrífuga de discos, que contiene la solución de azúcar acuosa con un gradiente de densidad de sacarosa de 3,5 a 15,5 % en peso.

El cálculo del tamaño medio en peso de las partículas d_w y del diámetro medio en peso de las partículas d_{50} así como d_{10} y d_{90} se realizó por medio de la fórmula:

$$d_w = \text{Suma} (n_i * d_i^4) / \text{Suma} (n_i * d_i^3)$$

n_i : número de las partículas con el diámetro d_i)

Los contenidos de sustancia sólida se midieron después del secado de las muestras a 180 °C durante 25 minutos en un armario de secado.

d) Índice de hinchamiento QI y contenido de gel [%]

Los valores para el contenido de gel se determinados con el procedimiento de jaula de alambre en tolueno (ver Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Parte1, Página 307 (1961) Tieme Verlag Stuttgart).

5 A partir de la dispersión acuosa de la base de injerto se fabricó una película a través de evaporación del agua. 0,2 g de esta película se mezclaron con 50 g de tolueno. Al cabo de 24 ho0ras se separó el tolueno desde la muestra hinchada y se pesó la muestra. Después de 16 horas de secado de la muestra en vacío a 110°C se pesó de nuevo.

El índice de hinchamiento se determina a través de

$$10 \quad \text{Índice de hinchamiento} = \frac{\text{Gel hinchado con tolueno antes del secado}}{\text{Gel después del secado}}$$

15 El contenido de gel se determina a través de:

$$20 \quad \text{Contenido de gel} = \frac{\text{Masa de la muestra secada en vacío}}{\text{Pesaje de la muestra antes del hinchamiento}} \times 100$$

e) Comportamiento de brillo

25 Para la determinación del comportamiento de brillo se fabricaron por medio de una máquina de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta de 70°C unas plaquitas rectangulares con las dimensiones 60 mm x 40 mm x 2 mm a partir de la colada de polímero. El brillo de la superficie se mide a través de medición por reflexión según DIN 67530 con un ángulo de 20°.

f) Índice de amarillo TI

30 La determinación del valor-YI se realizó en plaquitas con las dimensiones 60 x 40 x 2 mm, fabricadas a través de fundición por inyección a una temperatura de la masa de 240°C y una temperatura de la herramienta de 70°C según el Método-ASTM E313-96 (combinación de tipo de luz / observador C /2°).

35 Ejemplos

Base de injerto B1

40 La fabricación de la base de injerto B1-1 se realizó a través de polimerización de la emulsión de acuerdo con el procedimiento de admisión. Como comonómeros se utilizó estireno al 7 % en peso.

45 La polimerización de la emulsión se realizó en un reactor de 150 L a una temperatura de 67°C. se polimerizaron 43120 g de la mezcla de monómeros (butadieno y estireno) a 67°C en presencia de 431,2 g de Pert.-dodecilmercaptano (TDM), 311 g de estearato potásico, 82 g de persulfato potásico, 147 g de hidrógeno carbonato de sodio y 58400 g de agua, obteniendo un látex de la base de injerto con un contenido de sustancia sólida de 42,1 % en peso.

50 Los monómeros se introdujeron en el reactor en la secuencia indicada a continuación: En primer lugar se realizó la adición de estireno en una cantidad de 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, dentro de 20 minutos. A continuación de la adición de estireno se realizó la adición de una primera parte del butadieno en una cantidad de 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, dentro de 25 minutos.

55 La parte restante del butadieno corresponde al 86 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros, se añadió a continuación dentro de 8,5 horas. Al comienzo de la reacción se añadió TDM de una vez. El rendimiento fue ≥ 95 %.

La fabricación de la base de injerto B1-2 se realizó como se ha descrito anteriormente para B1-1, pero con las siguientes modificaciones:

60 La primera parte de butadieno al 7 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 0,527 % en peso de estireno y 6,473 % en peso de butadieno, y la parte restante de butadieno de 86 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 6.473 % en peso de estireno y 79,527 % en peso de butadieno.

La fabricación de la base de injerto B1-3 se realizó como se ha descrito anteriormente para B1-1, pero con las

siguientes modificaciones:

5 La primera parte de butadieno al 7 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 1,054 % en peso de estireno y 5,946 % en peso de butadieno, y la parte restante de butadieno de 86 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 12,946 % en peso de estireno y 73,054 % en peso de butadieno.

10 La fabricación de la base de injerto B1-4 se realizó como se ha descrito anteriormente para B1-1, pero con las siguientes modificaciones:

15 La primera parte de butadieno al 7 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 1,581 % en peso de estireno y 5,419 % en peso de butadieno, y la parte restante de butadieno de 86 % en peso (con respecto a la cantidad total de monómeros) se sustituyó por una mezcla de 19,419 % en peso de estireno y 66,581 % en peso de butadieno.

20 Otros datos de la base de injerto B1-1 a B1.4 se pueden deducir a partir de la Tabla 1. El contenido total de estireno es la cantidad total de estireno, con respecto a la cantidad total de monómero; el contenido de estireno del núcleo se refiere al estireno polimerizado en primer lugar, es en todos los ensayos 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

Tabla 1

Base de injerto		B1-1	B1-2	B1-3	B1-4
Contenido total de estireno	% en peso	7	14	21	28
Contenido de estireno en el núcleo	% en peso	7	7	7	7
Contenido de gel	% en peso	78,9	72,2	785,9	76,7
QI		22	29	20	26
d _w	nm	88,4	104,0	87,9	82,2
d ₁₀	nm	72,3	90,5	72,6	69,9
d ₅₀	nm	90,0	105,8	88,1	84,3
d ₉₀	nm	101,1	114,8	98,8	93,4
U		0,32	0,23	0,30	0,28

25 Copolímero de acción aglomerante C1 (según la invención)

30 La fabricación del copolímero C-1 se realiza por medio de polimerización de la emulsión. En 1177,2 g de agua desmineralizada se disolvieron 6,29 g de Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH, Emulgator, C₁₂-C₁₈-SO₃ - K⁺) y se calentaron en una atmósfera de nitrógeno a 60°C bajo agitación.

35 Con agitación continuada se añadieron 4,87 g de persulfato potásico, disueltos en 209,2 g de agua desmineralizada, a esta solución. Al cabo de 15 minutos, se añadieron 211,2 g de etilacrilato dentro de 18 minutos, mientras que al mismo tiempo se elevó la temperatura de 60 a 80°C. Luego se realizó la adición de las 3 admisiones siguientes en 405 minutos:

- a) 1691,3 g etilacrilato
- b) 3,98 g persulfato potásico, disueltos en 170,9 g de agua desmineralizada,
- c) solución de 32,95 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH) y 90,0 g de metacrilamida en 1248,8 g de agua desmineralizada.

40 Al término de las adiciones a-c) se prosiguió la polimerización durante 60 minutos a 80°C con agitación. A continuación se realizó la refrigeración a temperatura ambiente y la adición de 150,9 g de agua desmineralizada. El contenido de sustancia sólida del látex del copolímero de acción aglomerante C1 era 40,8 % en peso.

45 Otros datos del copolímero C-1:

Copolímero		C-1
d _w	nm	127,0
d ₁₀	nm	110,6
d ₅₀	nm	128,9
d ₉₀	nm	140,8
U		0,238

Copolímero de acción aglomerante C-2 (ejemplo comparativo)

5 La fabricación del copolímero C-2 se realiza por medio de polimerización de la emulsión. En 1177,2 g de agua desmineralizada se disolvieron 17,83 g de Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH, Emulgator, C₁₂-C₁₈-SO₃ - K⁺) y se calentaron en una atmósfera de nitrógeno a 60°C bajo agitación. Con agitación continuada se añadieron 4,87 g de persulfato potásico, disueltos en 211,2 g de agua desmineralizada, a esta solución. Al cabo de 15 minutos, se añadieron 211,2 g de etilacrilato dentro de 18 minutos, mientras que al mismo tiempo se elevó la temperatura de 60 a 80°C. Luego se realizó la adición de las 3 admisiones siguientes en 405 minutos:

- 10 a) 1691,3 g etilacrilato
 b) 3,98 g persulfato potásico, disueltos en 170,9 g de agua desmineralizada,
 c) solución de 21,38 g Mersolat H95 (Lanxess Deutschland GmbH) y 90,0 g de metacrilamida en 1248,8 g de agua desmineralizada.

15 Al término de las adiciones a-c) se prosiguió la polimerización durante 60 minutos a 80°C con agitación. A continuación se realizó la refrigeración a temperatura ambiente y la adición de 150,9 g de agua desmineralizada. El contenido de sustancia sólida del látex del copolímero de acción aglomerante C1 era 40,8 % en peso.

20 Otros datos del copolímero C-2 (ejemplo comparativo):

Copolímero		C-2
d _w	nm	99,2
d ₁₀	nm	64,8
d ₅₀	nm	101,4
d ₉₀	nm	127,9
U		0,622

25 Base de injerto aglomerada B1

Modo de proceder general

30 En primer lugar, se colocaron 59 partes en peso del látex de la base de injerto B1, con respecto al contenido de sustancia sólida, a una temperatura de 68°C y se agitaron. Se diluyeron 1,357 partes en peso del látex del copolímero C de acción aglomerante (con respecto a sustancias sólidas del látex) con 10,24 partes en peso de agua desmineralizada. Luego se añadió este látex diluido a la aglomeración de la base de injerto B1 dentro de 25 minutos con agitación. Al cabo de 5 minutos se añadieron 0,56 partes en peso de estearato potásico, disueltas en 40,98 partes de agua desmineralizada a 68°C, al látex aglomerado de la base de injerto B1 con agitación continuada.

35 Se mide la distribución de los tamaños de las partículas de la base de injerto aglomerada B1. Sólo una fracción de las partículas en el látex de la base de injerto B1 se aglomera en partículas mayores. El rendimiento de la aglomeración es la porción de las partículas aglomeradas en % en peso con respecto a la cantidad total de las partículas. El rendimiento de la aglomeración se determina a partir de la curva de distribución acumulativa de la medición de los tamaños de las partículas. Se determinó el tamaño medio en peso de las partículas d₅₀ y la polidispersidad U de la distribución de los tamaños de las partículas de la porción de las partículas aglomeradas (= fracción y) en el látex aglomerado obtenido de la base de injerto B.

La Tabla 2 muestra los valores calculados.

45 Tabla 2

Base de injerto aglomerada	1	2	3	4	5	6	7	8
Ejemplo (según la invención)			x		x			
Ejemplo comparativo	x	x		x		x	x	x
Base de injerto B1	B1-1	B1-1	B1-2	B1-2	B1-3	B1-3	B1-4	B1-4
Copolímero C	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2
Rendimiento de aglomeración (% en peso)	65,8	65,7	64,3	67,8	61,8	65,0	67,6	70,9
Valor d ₋₅₀ (nm) fracción y	386	293	390	290	385	289	380	291
U fracción y	0,23	0,66	0,24	0,82	0,22	0,64	0,26	0,64

Copolímero de injerto B

Modo de proceder general:

5 Después de la terminación de la etapa de aglomeración se añadieron 0,074 partes en peso de persulfato potásico, disuelto en 3,13 partes en peso de agua desmineralizada, al látex aglomerado de la base de injerto B1 a 68°C con agitación continuada. Una mezcla de monómeros de 32,8 partes en peso de estireno y 8,2 partes en peso de acrilonitrilo se añadió dentro de 2 horas y 44 minutos, mientras se prosiguió la agitación. Dentro de este periodo de tiempo de la adición de la mezcla de estireno/acrilonitrilo se elevó la temperatura a 80°C. Al término de la adición de la mezcla de estireno/acrilonitrilo se añadieron 0,074 partes en peso de persulfato potásico, disuelto en 3,13 partes en peso de agua desmineralizada, con agitación continuada. La polimerización se prosiguió durante 80 minutos a 80°C y el látex del copolímero de injerto B obtenido se enfrió a temperatura ambiente.

15 Al látex de injerto obtenido se añadieron 0,37 partes en peso de una dispersión de un estabilizador (con respecto a las sustancias sólidas de la dispersión con un contenido de sustancia sólida de 60 % en peso) y a continuación se precipitaron con 313 partes en peso de una solución de sulfato de magnesio con un contenido de sustancia sólida de 1,0 % en peso a una temperatura de 80 a 95°C. Después de la filtración del copolímero de injerto, se lavó el precipitado dos veces con 550 partes en peso de agua desmineralizada y se secó a 70°C en el armario de secado hasta una humedad residual inferior a 1 % en peso.

20 En la Tabla 3 se mencionan la base de injerto B1 y el copolímero C de acción aglomerante, que se utilizaron para la fabricación del copolímero de injerto B.

Tabla 3

25

Copolímero de injerto B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-55	B-6	B-7	B-8
Ejemplo (según la invención)			x		x			
Ejemplo comparativo	x	x		x		x	x	x
Base de injerto	B1-1	B1-1	B1-2	B1-2	B1-3	B1-3	B1-4	B1-4
Copolímero de acción aglomerante C	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2

Copolímero termoplástico A

30 Polímero SAN: Copolímero estadístico de estireno y acrilonitrilo con una relación de estireno a acrilonitrilo de 75:25 con un índice de viscosidad de 64 ml/g (concentración 5 g/l medida en dimetilformamida a 20°C) y con una tasa de flujo de fusión MVR de 64 [ml/10 min], medida a 220°C y 10 kg de carga según ISO 1133, fabricado a través de polimerización de la solución radical.

35

Aditivos D

Aceite de silicona: polidimetilsiloxano con una viscosidad cinemática de 30.000 mm²/s.

40 Masas moldeadas termoplásticas de polímero-SAN y de uno de los copolímeros de injerto B1 a B8.

El polímero-SAN y un copolímero de injerto de los copolímeros de injerto B-1 a B-8 se mezclaron en una extrusora de doble tornillo sin fin con un diámetro del árbol de 25 mm. En la zona de extrusión se ajustó la temperatura a 200 a 250°C y se realizó el procesamiento a 700 UpM de la extrusora de doble tornillo sin fin. El tamaño del lote para todos los ejemplos era 4 kg.

45

Con las masas moldeadas-ABS obtenidas se realizaron ensayos para la determinación de la fluidez (MVR), de la tenacidad al impacto en probeta entallada-Charpy, del Índice Amarillo (TI) y del brillo de la superficie. En este caso, se aplicaron los métodos de ensayo indicados anteriormente.

50

En la Tabla 4 se resumen los resultados de los ensayos. Las composiciones se indican en parte en peso.

55

Tabla 4

Ejemplo		1	2	3	4	5	6	7	8
Ejemplo según la invención				x		x			
Ejemplo comparativo		x	x		x		x	x	x
Copolímero de injerto B-1		34							
Copolímero de injerto B-2			34						
Copolímero de injerto B-3				34					
Copolímero de injerto B-4					34				
Copolímero de injerto B-5						34			
Copolímero de injerto B-6							34		
Copolímero de injerto B-7								34	
Copolímero de injerto B-8									34
Polímero SAN		66	66	66	66	66	66	66	66
Aceite de silicona		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Tenacidad al impacto en probeta entallada-Charpy 23°C	[kJm ²]	31,0	27,8	34,0	22,5	37,4	20,3	19,1	18,8
MVR (220/10)	[ccm/10 Min]	11,6	10,6	12,0	12,3	12,3	9,9	13,4	19,0
YI		22,4	21,1	26,6	22,5	24,5	22,6	23,0	29,3
Brillo 20°		96	96	94	95	96	97	97	98

- 5 La Tabla 4 muestra que las masas moldeadas-ABS de acuerdo con los Ejemplos 3 y 5 presentan una tenacidad al impacto en probeta entallada claramente mejorada mintiendo constante el brillo de la superficie.

REIVINDICACIONES

1.- Copolímero de injerto B, que está constituido de:

5 B1: 40 a 85 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), que se puede obtener a través de (a) polimerización de:

(B11): 10,5 a 24,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un aromato de vinilo, en particular estireno, y

10 (B12): 75,5 a 89,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un dieno, en particular butadieno,

en el que (B11) y (B12) dan como resultado 100 % en peso;

15 y (b) aglomeración de la base de injerto B1 obtenida a través de la adición de

(C): 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la base de injerto B1, respectivamente, con respecto al contenido de sustancia sólida, de un copolímero (C) que tiene acción aglomerante de:

20 (C1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C₁-C₁₂ hidrófobos o de alquilmetacrilatos de C₁-C₁₂ y

(C2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios comonómeros hidrófilos, que están constituidos del grupo de acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamina y n-butilacrilamina,

25 en el que (C1) y (C2) dan como resultado 100 % en peso; y

B2: 15 a 60 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto que se puede obtener a través de reacción de la base de injerto B1 aglomerada con una mezcla de:

30 (B21) 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de estireno y/o de α metilestireno, en particular estireno, y

(B22) 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de acrilonitrilo y/o metilmetacrilato, en particular acrilonitrilo,

35 en el que la suma total de la base de injerto B1 y la funda de injerto B2 da como resultado 100 % en peso:

caracterizado porque

40 (i) el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U de 0,26 a 0,20 y un valor-d₅₀ de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, y

(ii) la base de injerto B1 aglomerada presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomeradas con un valor-d₅₀ en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomeradas con valor-d₅₀ en el intervalo de 350 a 450 nm y una polidispersidad U inferior a 0,28.

2.- Copolímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero (C) es un copolímero de 92 a 98 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de etilacrilato y de 2 a 8 % en peso, con respecto a las sustancias sólidas totales en (C), de metilacrilamida con una polidispersidad U en el intervalo de 0,26 a 0,20, y un valor-d₅₀ de 115 a 140 nm.

3.- Copolímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el copolímero de injerto B está constituido por:

55 B1: 40 a 85 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), que se puede obtener a través de (a) polimerización de:

(B11): 10,5 a 24,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de estireno, y

60 (B12): 75,5 a 89,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno, en el que (B11) y (B12) dan como resultado 100 % en peso;

y (b) aglomeración de la base de injerto B1 obtenida a través de la adición de

(C): 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la base de injerto B1,

respectivamente, con respecto al contenido de sustancia sólida, de un copolímero (C) que tiene acción aglomerante de:

- 5 (C1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C₁-C₁₂ hidrófobos o de alquilmetacrilatos de C₁-C₁₂ y
 (C2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios comonómeros hidrófilos, que están constituidos del grupo de acrilamida, metilacrilamida, etilacrilamina y n-butilacrilamina,

10 en el que (C1) y (C2) dan como resultado 100 % en peso; y

B2: 15 a 60 % en peso, con respecto al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto que se puede obtener a través de reacción de la base de injerto B1 aglomerada con una mezcla de:

- 15 (B21) 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de estireno y/o de α metilestireno, en particular estireno, y
 (B22) 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto (B2), de acrilonitrilo y/o metilmetacrilato, en particular acrilonitrilo,

20 en el que la suma total de la base de injerto B1 y la funda de injerto B2 da como resultado 100 % en peso:

caracterizado porque

- 25 (i) el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U de 0,26 a 0,20 y un valor-d₅₀ de 110 a 140 nm, en particular de 115 a 140 nm, y
 (ii) la base de injerto aglomerada B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomeradas con un valor-d₅₀ en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomeradas con un valor-d₅₀ en el intervalo de 350 a 450 nm y una polidispersidad U de 0,27 a 0,20.

30 4.- Copolímero de injerto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el copolímero (C) es un copolímero de 92 a 98 % en peso de etilacrilato y de 2 a 8 % en peso de metilacrilamida con una polidispersidad U en el intervalo de 0,25 a 0,21 y un valor-d₅₀ de 115 a 140 nm.

35 5.- Procedimiento para la fabricación de un copolímero de injerto B de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, a través de:

- 40 (i) polimerización de los monómeros B12 y B11 en emulsión acuosa para obtener una base de injerto B1 en forma de partículas,
 (ii) aglomeración de la base de injerto B1 en forma de partículas que está presente en una emulsión por medio de un copolímero (C) de acción aglomerante, en el que el copolímero (C) presenta una polidispersidad U de 0,26 a 0,20 y un valor-d₅₀ de 100 a 150 nm, en particular de 115 a 140 nm, para obtener una base de injerto B1 en forma de partículas aglomeradas, y a continuación
 45 (iii) polimerización de los monómeros B21 y B22 de la funda de injerto en emulsión acuosa en presencia de la base de injerto B1 en forma de partículas aglomeradas.

6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la etapa (i) está **caracterizada** por

50 (i) polimerización de los monómeros B12 y B11 en emulsión acuosa para formar una base de injerto B1 en forma de partículas, en la que

- (i-I) en primer lugar se polimeriza sólo el monómero (B11) en una cantidad de 3 a 10 % en peso, con relación a la cantidad total de monómeros (B11) y (B12), y a continuación
 55 (i-II) se polimeriza una mezcla de monómero (B12) y el monómero residual (B11).

7.- Masa moldeada termoplástica, que contiene un copolímero termoplástico A y un copolímero de injerto B de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 así como, dado el caso, otros componentes K, en la que la masa moldeada contiene

60 A: 40 a 80 % en peso de al menos un copolímero termoplástico A, que se puede obtener a partir de:

- A1: 20 a 31 % en peso, con respecto al copolímero A, de acrilonitrilo, y
 A2: 69 a 80 % en peso, con respecto al copolímero A, de estireno o de α -metilestireno o de una

mezcla de estireno y α .metilestireno,

B: 20 a 60 % en peso del copolímero de injerto B de acuerdo con la invención; y

K: 0 a 5 % en peso de otros componentes K,

5

en la que la suma de A, B y K da como resultado 100 % en peso.

8.- Masa moldeada termoplástica de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque el copolímero A está constituido por los monómeros estireno y acrilonitrilo.

10

9.- Masa moldeada termoplástica de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizada** porque contiene adicionalmente al menos otro polímero termoplástico (TP), seleccionado del grupo de los policarbonatos, poliéster carbonatos, poliésteres y poliamidas.

15

10.- Utilización de una masa moldeada termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9 para la fabricación de piezas moldeadas.

11. Procedimiento para la fabricación de los copolímeros (1) de acuerdo con la reivindicación 1, que presentan un núcleo, que está constituido por al menos uno de los monómeros mencionados como componente (C1), en el que este núcleo está injertado con un copolímero, que está constituido por los componentes (C1) y (C2), a través de una polimerización de la emulsión, que comprende las etapas.

20

(x) polimerización de la emulsión de al menos un monómero (C1) en una primera etapa y

(y) adición de una mezcla de monómeros, que comprende los monómeros (C1 + C2) en otra etapa,

25

caracterizado porque las etapas (x) e (y) se realizan en presencia de al menos un emulsionante, que se emplea en la etapa (x) en una cantidad de 0,05 a 0,50 % en peso, y en la etapa (y) se emplea en una cantidad de 0,45 a 4,50 % en peso, respectivamente, con respecto a la cantidad total de monómeros.

30

12.- Copolímero (C), que se puede obtener a través del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.