

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 926**

51 Int. Cl.:

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: **27.01.2015 PCT/EP2015/051548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2015 E 15701221 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3099740**

54 Título: **Masas moldeadas termoplásticas con relación optimizada entre fluidez y tenacidad**

30 Prioridad:

28.01.2014 EP 14152826

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

13.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;
BÖCKMANN, PHILIPP;
WALKER, ROLAND y
REINING, MARKUS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 699 926 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 con relación optimizada entre fluidez y tenacidad

- 5 La presente invención se refiere a masas moldeadas termoplásticas o bien a composiciones con un índice de fusión mejorado, que contienen al menos dos componentes polímeros diferentes. Las masas moldeadas contienen como componentes uno o varios copolímeros de estireno A, al menos un caucho de injerto B así como, dado el caso, otros aditivos D.
- 10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de estas masas moldeadas termoplásticas así como a la utilización de las masas moldeadas para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular para artículos domésticos o componentes electrónicos.
- 15 Desde hace decenas el técnico está familiarizado con la fabricación de masas moldeadas termoplásticas. El interés reside en particular en la modificación de copolímeros de estireno acrilonitrilo a través de la incorporación de cauchos. Esto se realiza, por ejemplo, a través de la polimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho así como a través de la mezcla posterior de un copolímero de injerto con una matriz polímera fabricada separada, por ejemplo un copolímero de estireno acrilonitrilo o un copolímero de metilestireno acrilonitrilo.
- 20 Que durante una copolimerización térmica de estireno y acrilonitrilo pueden resultar también oligómeros se describe por K. Kirchner (Makromol. Chem. 1976, 177, 2031-2042). Este documento encuentra a través de cromatografía de gas-líquido acoplada a espectroscopia de masas esencialmente la formación de dímeros y se enfoca, por lo demás, a adultos Diel-Alder con tres unidades periódicas y su analítica. Para contrarrestar esta formación de oligómeros se pueden aplicar iniciadores como di-terc.-butilperóxido.
- 25 La influencia de oligómeros sobre las propiedades de copolímeros de estireno-acrilonitrilo ha sido investigada por Schellenberg y Hamann (Angew. Makromol. Chem. 1991, 187, 123-134). En este contexto se ha investigado también la repercusión de diferentes cantidades de oligómeros sobre propiedades del producto. Los oligómeros se pueden obtener a través de polimerización de estireno y acrilonitrilo y tienen dos o tres unidades periódicas. Este componente presenta hasta 8,4 % en peso de proporción de monómeros residuales de estireno, con respecto a 100 % en peso de oligómeros. Las investigaciones de Schellenberg han dado como resultado que una proporción elevada de oligómeros conduce esencialmente a propiedades perjudicadas del producto, como a la reducción de la temperatura de reblandecimiento-Vicat.
- 30 Sin embargo, el índice de volumen de fusión (MRV) se incrementa constantemente con una proporción de oligómeros de 0 a 5 % en peso. En este documento de Schellenberg no se describe en detalle la influencia de oligómeros, que contienen más de tres unidades periódicas (de los monómeros) y sus mezclas de oligómeros, sobre las composiciones de polímeros. De la misma manera, no existe ningún de partida de cómo se podría comportar una proporción de oligómeros en una mezcla de polímeros.
- 35 En el documento EP-A 0 869 149 se describe una mezcla de policarbonato / polímero de injerto, en particular del tipo BAS, con formación reducida de capa. La mezcla contiene policarbonatos aromáticos, homo-, co- y terpolímeros termoplásticos, polímeros de injerto y al menos un aditivo. La formación reducida de capa y la pérdida de masas se incrementan a medida que aumenta la cantidad de oligómeros. En este caso, se definen como polímeros productos de dos a cuatro unidades repetitivas. Con preferencia, la cantidad de oligómeros está en 0,6 % en peso o menos, con respecto a la matriz de ABS.
- 40 A partir del documento US 4.068.064 se deducen condiciones de reacción para la fabricación de copolímeros de vinilo, que reducen la formación de la cantidad de oligómeros en el caso de la polimerización en masa, en solución o en suspensión. Aquí se enseña, entre otras cosas, que deben evitarse los oligómeros en el material polímero. De la misma manera, el documento JP-A 8169999 describe composiciones termoplásticas, que contienen polímeros de injerto del tipo de caucho y un copolímero de vinilo, que con preferencia no contiene más de 0,6 % en peso de oligómeros.
- 45 En el documento WO 2012/065977 se describen masas moldeadas termoplásticas a base de copolímeros de estireno y poliamidas, que contienen de 0,1 a 5 % en peso de oligómeros de alquilacrilato con un peso medio de 1.200 a 4.000 g/mol. Los oligómeros se añaden separados y no son componente de la matriz de estireno acrilato. Los ejemplos comparativos indicados, que no contienen oligómeros, presentan un índice de flujo de fusión más reducido y una tenacidad al impacto en probeta entallada más reducido. El documento WO 2000/24829 describe resinas termoplásticas de policarbonato, que pueden contener también copolímeros de estireno.
- 60

Mientras que las composiciones termoplásticas descritas en el estado de la técnica desean reducir la proporción de oligómeros, para optimizar las propiedades del producto, a menudo deben añadirse aditivos para mejorar el procesamiento de las masas moldeadas. Un cometido de la presente invención es proporcionar masas moldeadas

termoplásticas a base de copolímeros de estireno y caucho de injerto aglomerado con índice de flujo de fusión (Melt Volume-Flow Rate, MVR) mejorado y buena tenacidad al impacto de probeta entallada (Charpy) para el procesamiento mejorado de las masas moldeadas.

5 De manera sorprendente, este cometido se puede solucionar a través de la preparación de una masa moldeada termoplástica, que contiene los componentes A y B así como, dado el caso, los otros componentes C y D, cuya suma da como resultado en total 100 % en peso, de manera que esta masa moldeada o bien la composición contiene de 0,2 a 3,0 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros.

10 Objeto de la invención es una composición termoplástica que contiene los componentes A y B así como, dado el caso, los otros componentes C y D, cuya suma da como resultado en total 100 % en peso, de manera que la masa moldeada está constituida por

- 15 a) 60 a 75 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno A,
 b) 25 a 40 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto B,
 c) 0 a 15 % en peso de un caucho C diferente del componente B,
 d) 0 a 5 % en peso de uno o varios aditivos D,

20 en la que la composición contiene de 0,2 a 3,0 % en peso, en particular de 0,6 a 3,0 % en peso, más a menudo de 1,1 a 2,8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros, en la que los oligómeros poseen una masa molar en el intervalo de 100 a 700 g/mol y se forman esencialmente de estireno y/o acrilonitrilo. Estos oligómeros se obtienen, en general, durante la producción o bien el procesamiento de los componentes A y/o B. Por lo tanto, estos oligómeros están contenidos en los datos de cantidades del copolímero de estireno A y/o de los copolímeros de injerto B.

25 Objeto de la invención es, en particular, una composición termoplástica, que contiene los componentes A y B y D, cuya suma da como resultado en total 100 % en peso, en la que la masa moldeada está constituida por (aproximadamente) 65 a 70 % en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo A, (aproximadamente) 30 a 35 % en peso de un copolímero de injerto-ABS B y 0,1 a 5 % en peso de un aditivo D, en la que la composición (que procede de los componentes A y B) contiene de 1,1 a 2,8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros de estireno y/o acrilonitrilo con una masa molar de 100 a 700 g/mol. La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que los oligómeros poseen una masa molar en el intervalo de 100 a 700 g/mol.

35 La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que el componente B es un caucho de polibutadieno, con preferencia fabricado empleando de 1 a 5 % en peso, con respecto al componente B, de un aditivo aglomerante.

40 La invención se refiere a una composición termoplástica, en la que los oligómeros se forman esencialmente a partir de estireno y/o acrilonitrilo. Estos oligómeros se forman con frecuencia a partir de 2, 3, 4, 5 ó 6 unidades de monómeros.

45 La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que ésta contiene de 60 a 70 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno A, en la que éste copolímero de estireno A está constituido por dos o más monómeros de los grupos estireno, α -metilestireno, por una parte, y acrilonitrilo y/o metilmetacrilato, por otra parte. En el componente estireno A se trata a menudo de un copolímero-SAN. La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que ésta contiene de 29 a 37 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto B, en la que este copolímero de injerto B está constituido por una base de injerto y pos al menos un soporte de injerto, en la que el soporte de injerto está constituido por dos o más monómeros del grupo butadieno, estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, MMA, butil acrilato, etil acrilato y metil acrilamida.

50 La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que ésta contiene adicionalmente de 1 a 15 % en peso de uno caucho C diferente del componente B, en la que este otro caucho C contiene dos o más monómeros del grupo eteno, propeno, butano y/u octeto como constituyentes.

55 La invención se refiere, además, a una composición termoplástica, en la que el copolímero de injerto B está constituido por:

- 60 (B1): 40 a 85 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de una base de injerto, obtenido a través de (a) polimerización de:
 (B11): 0 a 21 % en peso, en particular 0 a 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de estireno, y
 (B12): 79 a 100 % en peso, en particular 90 a 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno

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

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

- 5 (E1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C₁ a C₁₂ o alquilmetacrilatos y
 (E2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios copolímeros seleccionados del grupo que está constituido por acrilamida, archilamida de metilo, acrilamida de etilo y archilamida de n-butilo; y

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

- (B21): 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto B2, de estireno, y
 (B22): 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto B2, de acrilonitrilo

15 en la que

- (i) el copolímero (E) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor-d₅₀ de 100 a 150 nm, y
 20 (ii) la base de injerto aglomerante B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomerantes con un valor-d₅₀ en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomerantes con un valor-d₅₀ en el intervalo de 350 a 550 nm y una polidispersidad U inferior a 0,27.

25 La polidispersidad U (relación de Mw a Mn) y la distribución de los tamaños de las partículas se pueden determinar de acuerdo con métodos conocidos por el técnico (GPC, dispersión de luz, RMN, etc.).

La invención se refiere, además, a una composición termoplástico, en la que el componente A está constituido de 60 a 85 % en peso de estireno y de 15 a 40 % en peso de acrilonitrilo.

30 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de una composición termoplástico como se ha descrito anteriormente a través de mezcla de los componentes A y B y, dado el caso, de los otros componentes C y/o D.

35 Un objeto de la presente invención es también un procedimiento para la producción de masas moldeadas, como se han descrito anteriormente, a través de la mezcla de los componentes A y B, así como, dado el caso, de los componentes C y D, en el que la mezcla se realiza en una (o varias) máquina(s) de extrusión, de tal manera que la composición contiene después de la mezcla de 0,2 a 3,0 % en peso, en particular de 0,6 a 3,0 % en peso, más frecuentemente de 1,1 a 2,8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros. Estos oligómeros proceden, en general, de los componentes A y/o B.

40 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de una composición termoplástico, como se ha descrito anteriormente, a través de las siguientes etapas del procedimiento:

- 45 (i) polimerización de estireno, α -metilestireno y/o acrilonitrilo, en la que la composición obtenida en este caso contiene de 0,6 a 2,0 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros,
 (ii) polimerización de los monómeros estireno y butadieno en emulsión acuosa en una base de injerto B1 en forma de partículas,
 50 (iii) aglomeración de la base de injerto B en forma de partículas presente en una emulsión por medio de un copolímero (E) de acción aglomerante, en la que el copolímero (E) presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor-d₅₀ de 100 a 150 nm, en una base de injerto B1 aglomerada en forma de partículas, y a continuación
 (iv) polimerización de los monómeros estireno y acrilonitrilo de la funda de injerto en emulsión acuosa en presencia de la base de injerto B1 aglomerada en forma de partículas,
 55 (v) mezcla de los componentes A y B y, dado el caso, de los otros componentes C y/o D.

60 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de una composición termoplástica, en el que la mezcla de los componentes se realiza en una máquina de extrusión y el proceso de la extrusión se realiza en un periodo de tiempo de 0,2 a 30 minutos, más frecuentemente de 0,2 a 10 minutos y en un intervalo de temperaturas de 230 a 260°C.

Objeto de la invención es también la utilización de una composición termoplástica, como se ha descrito anteriormente, para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados. La invención se refiere también a la utilización de las masas moldeadas descritas anteriormente para la producción de artículos domésticos,

componentes electrónicos, aparatos electrodomésticos, aparatos de jardín, aparatos médico-técnicos, componentes de automóviles y partes de la carrocería.

5 Otro objeto de la invención son cuerpos moldeados (por ejemplo, artículos domésticos, componentes electrónicos, aparatos electrodomésticos, aparatos de jardín, aparatos médico-técnicos, componentes de automóviles y partes de la carrocería), fibras y láminas, fabricados a partir de una masa moldeada como se ha descrito anteriormente.

Los componentes de la composición se describen en detalle a continuación

10 Componente A

Como componente A, las composiciones termoplásticas o bien las masas moldeadas contienen de 60 a 75 % en peso (con respecto a la suma de todos los componentes) de al menos un copolímero de estireno A. El componente A es conocido por el técnico y se puede fabricar por medio de procedimientos habituales, como por ejemplo por medio de la polimerización aniónica o catiónica libre de radicales.

20 Con preferencia, el componente A se fabrica por medio de polimerización continua o no continua de la sustancia, polimerización de la emulsión o polimerización de la solución. De manera especialmente preferida se realiza la polimerización en 0 a 20 % en peso, más frecuente en 0,5 a 20 % en peso de disolventes aromáticos, como tolueno, xileno o etil benceno. Más detalles sobre la fabricación del Componente A se pueden deducir también a partir del *Kunststoff-Handbuch* (Vieweg-Daumiller, Vol. V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, página 124, líneas 12 y siguientes).

25 Como copolímeros de estireno se pueden entender en particular SAN y otros copolímeros de estireno libres de caucho. Ejemplos del componente A son matrices de copolímero habituales, como por ejemplo copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) producidos a través de polimerización de la masa, polimerización de la emulsión o polimerización en disolvente. También son adecuadas mezclas de matrices, que se describen en la *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (VCH-Verlag, 5ª edición, 1992, páginas 633 y siguientes).

30 En otra forma de realización de la invención, se fabrica una masa moldeada, que contiene uno o varios copolímeros de estireno A, en la que este copolímero de estireno A está constituido por dos o tres monómeros del grupo estireno, acrilonitrilo y/o α -metilestireno. La matriz de copolímero A se fabrica con preferencia a partir de los componentes acrilonitrilo o estireno y/o α -metilestireno a través de polimerización de la masa o en presencia de uno o varios disolventes.

35 Se prefieren copolímeros A con masas molares M_w de 15.000 a 300.000 g/mol, de manera que las masas molares se pueden determinar por medio de dispersión de la luz en tetrahidrofurano (GPC con detección-UV).

40 De manera especialmente preferida, el componente A comprende como componente α,β -insaturado acrilonitrilo así como estireno y/o α -metilestireno como componente vinílico aromático. El componente A contiene en este caso una cierta cantidad de oligómeros, como se ha descrito anteriormente.

45 El componente A está contenido en la masa moldeada con frecuencia con 60 a 70 % en peso de uno o varios monómeros del grupo estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno y metilmetacrilato. De manera muy especialmente preferida, el componente A de la masa de la invención comprende un copolímero SAN o un copolímero AMSAN o un copolímero estireno- α -metilestireno acrilonitrilo (SAMSAN), compuesto de acrilonitrilo y α -metilestireno y estireno.

La matriz de copolímero A puede contener, por ejemplo:

- 50 (Aa) poliestireno acrilonitrilo, producido a partir de, con respecto a (Aa), 60 a 85 % en peso de estireno y de 15 a 40 % en peso de acrilonitrilo, o
 (Ab) poli- α -metilestireno acrilonitrilo, producido a partir de, con respecto a (Ab), 60 a 85 % en peso de α -metilestireno y de 15 a 40 % en peso de acrilonitrilo, o
 55 (Ac) una mezcla de la matriz de copolímeros (Aa) y de la matriz de copolímeros (Ab).

La matriz de copolímeros A se puede obtener también a través de copolimerización de acrilonitrilo, estireno o α -metilestireno.

60 El peso molecular medio numérico (M_n) de la matriz de copolímero A se puede realizar a través de métodos habituales, como por ejemplo la cromatografía de gas o a través de cromatografía de permeación de gel y tiene de 15.000 a 500.000 g/mol, con preferencia de 15.000 a 300.000 g/mol (determinado por medio de GPC con detección-UV). La viscosidad (η_{sp}/c) de la matriz de copolímero A (medida según DIN 53726 a 25°C en una solución al 0,5 % en peso en DMF), por ejemplo de 50 a 120 ml/g. A través de polimerización de la masa, polimerización de la emulsión o bien polimerización de la solución, por ejemplo en tolueno o etil benceno, se puede fabricar la matriz de copolímero

A de acuerdo con un procedimiento como se describe, por ejemplo, en el *Kunststoff-Handbuch*, Vieweg-Daumiller, Vol. V, (Poliestireno), Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, páginas 122 y siguientes, líneas 12 y siguientes.

Componente B

5 En una forma de realización de la invención se fabrica una composición o bien una masa moldeada, que contiene de 25 a 40 % en peso, a menudo 29 a 37 % en peso de uno o varios polímeros de injerto B. Este polímero de injerto B está constituido con preferencia por una base de injerto y al menos un soporte de injerto.

10 El polímero de injerto B está constituido, por ejemplo, por dos o más monómeros del grupo butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, metil metacrilado, etil acrilato y/o metil acrilamina. Para la explicación del polímero de injerto B y de su fabricación se remite a la descripción en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (5ª edición, VCH, 1992, páginas 633 y siguientes).

15 Como componente B, las masas moldeadas termoplásticas contienen a menudo un caucho de injerto, en las que este caucho de injerto representa con preferencia de 25 a 40 % en peso, en particular de 29 a 37 % en peso de todas las masas moldeadas. Este polímero de injerto está constituido por una base de injerto, por ejemplo por polibutadieno (dado el caso, un copolímero que contiene butadieno como componente principal), y al menos un soporte de injerto. El soporte de injerto está constituido con preferencia por dos o más monómeros del grupo
20 estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, etil acrilato, metil acrilamina y/u otros monómeros co-polimerizables.

La fabricación de estos cauchos de injerto B se puede deducir, por ejemplo, a partir de los documentos DE-A 38 43 371 o DE-22 44 519. Ya se conoce a partir del documento EP-A 0 022 200 fabricar masas moldeadas
25 termoplásticas, que contienen una matriz de copolímeros de estireno y acrilonitrilo así como un copolimerizado de injerto a partir de un látex de caucho, estireno y acrilonitrilo. En este caso, se fabrica en primer lugar un látex de polibutadieno a través de polimerización radical empleando peroxodisulfato 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, por medio de una reacción del látex de caucho con una emulsión de un copolímero de etil acrilato y amida de ácido metacrilato. A continuación se realiza la fabricación del caucho de injerto
30 entonces a través de reacción del látex de caucho aglomerado con estireno y acrilonitrilo empleando un iniciador. Aquí no se describe en detalle la proporción de oligómeros.

En otra forma de realización de la invención, se emplea una masa de moldeo, que contiene como componente B un
35 caucho de injerto, en la que la base de injerto aglomerada B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomerantes con un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomerantes con un valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 550 nm y una polidispersidad U inferior a 0,27. El técnico conoce, además, cómo se determinan estas distribuciones y que el tamaño de las partículas de caucho tiene una influencia esencial sobre las propiedades físicas de las masas moldeadas termoplásticas.

40 Por razones técnicas de producción, se ha revelado que es ventajoso fabricar en primer lugar un látex de caucho con un tamaño pequeño de las partículas de caucho y en una etapa siguiente incrementar a través de un procedimiento de la aglomeración el tamaño de las partículas de caucho. En el documento EP-A 077 038 se describe, por ejemplo, la aglomeración de un caucho disperso en presencia de una dispersión de un látex que
45 contiene grupos ácidos así como en presencia de un electrolito neutro.

Se conoce a partir del documento EP-A 714 941 un procedimiento para la aglomeración mecánica de partículas de
50 caucho, que sólo se puede realizar, sin embargo, a escala técnica con mucho gasto. Otros procedimientos para la fabricación de cauchos en forma de partículas, que contienen al menos una fracción de partículas aglomeradas, se pueden deducir a partir de los documentos EP-A 0 022 200, DE 10 2005 022 632, EP-A 1 305 345, WO 2008/020012.

En otra forma de realización de la invención, se emplea una masa moldeada, que contiene como componente B un
55 cauchote injerto, que está constituido por una base de injerto (B1) y un soporte de injerto (B2), a partir 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

60 (B11): 0 a 21 % en peso, en particular 0 a 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un aromato de vinilo, en particular estireno, y
(B12): 79 a 100 % en peso, en particular de 90 a 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de al menos un dieno, en particular butadieno,

(en la 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:

5 (E): 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 (E) de acción aglomerante a partir de:

10 (E1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C₁ a C₁₂ o alquilmecrilatos de C₁ a C₁₂ y
(E2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios comonómeros hidrófilos seleccionados del grupo que está constituido por acrilamida, metil acrilamida, etil acrilamina y n-butil acrilamida,

(en la que (E1) y (E2) dan como resultado 100 % en peso), y

15 B2: 15 a 50 % 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 aglomerada B1 con una mezcla de:

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

(en la que la suma total de la base de injerto B1 y la funda de injerto B2 dan como resultado 100 % en peso),

25 en la que

30 (i) el copolímero (C) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor-d₅₀ de 100 a 150 nm, y
(ii) la base de injerto aglomerante B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomerantes con un valor-d₅₀ en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomerantes con un valor-d₅₀ en el intervalo de 350 a 550 nm y una polidispersidad U inferior a 0,27.

35 Con preferencia se utiliza un caucho de injerto aglomerado, en el que la base de injerto (B1) de pre-mezcla con un componente (E) de acción aglomerante. La base de injerto (B1) puede estar constituida por un componente dieno (B11) como, por ejemplo, isopreno y/o butadieno, siendo preferido butadieno y un componente (B12), que contiene estireno, acrilonitrilo y/o α -metilestireno, siendo preferido estireno. En general, se emplea para la base de injerto B1 el componente dieno (B12) en una cantidad de 79 a 100, con frecuencia de 90 a 100 % en peso, con preferencia de 90 a 98 % en peso, y el componente aromato de vinilo (B11) en una cantidad de 0 a 21 % en peso, con frecuencia de 0 a 10 % en peso, con preferencia de 2 a 10 % en peso.

45 Se prefiere una base de injerto B1 de butadieno y estireno, que se emplea en la composición mencionada anteriormente. El contenido de estireno está en una forma de realización entre 7 y 14 % en peso, en particular de 7 a 10 % en peso, con respecto a B1.

50 Para la fabricación de la base de injerto (B1) se polimerizan los componentes (B12) y, dado el caso, (B11) en emulsión acuosa de acuerdo con el procedimiento conocido por el técnico a temperaturas, en general, de 20 a 100 °C, con preferencia de 50 a 90 °C. En este caso, las sustancias auxiliares habituales, como emulsionantes, como sales alcalinas de ácidos alquílicos o arilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol grado, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono o jabones de resina.

55 Como otras sustancias auxiliares pueden servir iniciadores de la polimerización, en particular los persulfatos habituales como peroxodisulfato potásico, pero también son adecuados sistemas Redox. Las cantidades de iniciadores, por ejemplo de 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 de acuerdo con el peso molar deseado. En general, se trabaja con una relación de agua/monómero de 2 : 1 a 0,7 : 1.

60 Las sustancias auxiliares de la polimerización pueden representar las sustancias tampón habituales, a través de las cuales se ajustan los valores-pH con preferencia de 6 a 10, como bicarbonato potásico y pirofosfato potásico, así como, en general de 0,1 a 3 % en peso de un regulador del peso molecular como mercaptanos, terpinol o α -metilestireno dímero.

La base de injerto (B1) se emplea con un componente (E) de acción aglomerante que presenta, de acuerdo con la invención, una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor-d₅₀ de 100 a 150 nm. El componente (E) está constituido

por un copolímero (E1), que está constituido por uno o varios acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₂ hidrófobos o por metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₂ y (E2) está constituido por uno o varios comonómeros hidrófobos, seleccionados del grupos que está constituido por acrilamida, metil acrilamida, etil acrilamida y n-butil acrilamida.

5 Para el componente E se emplea el copolímero (E1) en una cantidad de 80 a 99,9 % en peso, con preferencia de 980 a 99,9 % en peso, y el componente de comonómeros (E2) se emplea en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, con preferencia de 0,1 a 10 % en peso.

10 Con preferencia, para el monómero (E1) se utilizan alquil acrilatos de C₁ a C₄ o también sus mezclas. De manera especialmente preferida se emplea etil acrilato como monómero (E1) y metacrilamida como monómero (E2). En una forma de realización especialmente preferida, el copolímero (E) está constituido por 92 a 98 % en peso de etil acrilato y 2 a 8 % en peso, respectivamente, con respecto a las sustancias sólidas totales en (E), de metil acrilamida.

15 Es especialmente preferido un copolímero (E) descrito anteriormente, que presenta un núcleo, que está constituido por al menos uno de los monómeros hidrófobos mencionados como componente (C1), con preferencia de etil acrilato, en el que este núcleo está injertado con un copolímero, que está constituido por los componentes (E1) y (E2).

20 La fabricación del copolímero E de acción aglomerante empleado es conocido por el técnico, con preferencia a través de polimerización de la emulsión, de manera que se pueden utilizar los emulsionantes mencionados anteriormente para la base de injerto B1.

25 De manera especialmente preferida se emplean las sales de sodio y sales de potasio de alquil sulfonatos con 10 a 18 átomos de carbono y en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, con preferencia de 0,5 a 2 % en peso, con respecto al contenido total de monómeros el copolímero (C).

De acuerdo con la invención, el procedimiento para la fabricación de los copolímeros de núcleo/cáscara (e) descritos anteriormente se realiza a través de una polimerización de la emulsión, que comprende las etapas:

30 (x) polimerización de la emulsión de al menos un monómero (E1), como se ha definido anteriormente en una primera etapa, y
 (y) adición de una mezcla de monómeros que comprende los monómeros (E1+E2) en otra etapa, de manera que en la etapa
 (y) la mezcla se realiza en una cantidad de 0,45 a 4,50 % en peso, con respecto al contenido total de monómeros.

35 Con preferencia, el copolímero (E) de acción aglomerante presenta una polidispersidad U inferior a 0,26, de manera especialmente preferida inferior a 0,25.

40 Con preferencia, el copolímero (E) de acción aglomerante presenta un valor-d₅₀ de 110 a 140 nm, de manera especialmente preferida de 115 a 140 nm.

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

50 En general, la temperatura de la aglomeración se mantiene en un intervalo de 20 a 120 °C, con preferencia de 30 a 100 °C, de manera que la adición del copolímero (E) de acción aglomerante se puede realizar de una vez o en porciones, de forma continua o con una perfil de admisión sobre un periodo de tiempo determinado. El tiempo de aglomeración, es decir, el tiempo a partir del comienzo de la adición de E hasta el inicio de la copolimerización de injerto siguiente, es con preferencia desde un minuto hasta varias horas, por ejemplo hasta 2 horas.

55 A la aglomeración se pueden añadir, dado el caso, electrolitos en una cantidad de 1 a 50 % en peso, con respecto a 100 % en peso del contenido de sustancia sólida de los copolímeros E. En este caso, se contemplan como electrolitos básicos los hidróxidos orgánicos, con preferencia inorgánicos. En particular, se pueden emplear hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido potásico, por ejemplo en zonas de concentración de 0,001 a 0,1 g de electrolito/ml.

60 La base de injerto B1 aglomerada obtenida después de la aglomeración presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de fracciones x) e y). En este caso, x) representa una fracción de partículas aglomeradas, que presentan, en general, un valor-d₅₀ en el intervalo de 80 a 120 nm e y) representa una fracción de partículas aglomeradas con un valor-d₅₀ en el intervalo de 350 a 550 nm y con una polidispersidad U inferior a 0,28.

Para la fabricación de los copolímeros de injerto B se injerta la base de injerto B1 aglomerada con los monómeros B21 y B22 de la funda de injerto (B2), de manera que el polímero de injerto está constituido, en general, por 40 a 85

% en peso de una base de injerto (B1) y de 15 a 60 % en peso, respectivamente, con relación al contenido de sustancia sólida del copolímero de injerto B, de una funda de injerto, de manera que la suma de B1 y B2 dan como resultado en total 100 % en peso.

5 La funda de injerto (B2) se puede obtener, por ejemplo, a través de reacción de (B21) 70 a 90 % en peso de estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno, y (B22) 10 a 30 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y/o metil metacrilato, en particular acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto (B1) aglomerada. La suma de B21 y B22 da como resultado 100 % en peso.

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

15 Los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención se pueden utilizar en adelante, como aparecen en la mezcla de reacción, por ejemplo 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 etapas de procesamiento pertenece, por ejemplo, el aislamiento de copolímeros 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 a través de otros medios de precipitación, por ejemplo compuestos inorgánicos como sulfato de magnesio. A las etapas de procesamiento pertenece también el secado de caucho aislado. El contenido de sustancia sólida de la dispersión del caucho de injerto es con frecuencia aproximadamente 40 % en peso.

Los copolímeros de injerto B se pueden fabricar a través de:

25 (i) polimerización de los monómeros B11 y B12 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 presente en una emulsión por medio de un copolímero (E) de acción aglomerante, en la que el copolímero (E) presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor- d_{50} de 100 a 150 nm, y a continuación

30 (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 aglomerada,

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

35 Componente C

En otra forma de realización de la invención, la masa moldeada contiene uno o varios componentes adicionales C y/o D.

40 La masa moldeada puede contener, por ejemplo, adicionalmente de 0 a 15 % en peso, con frecuencia de 0,1 a 15 % en peso, en particular de 1 a 15 % de otros cauchos C diferentes de B o una mezcla de cauchos. Este otro caucho C puede estar constituido, por ejemplo, por dos o más monómeros, con preferencia del grupo butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, metilmetacrilato, butilacrilato, y/o etilhexilacrilato. También se pueden utilizar cauchos funcionalizados, por ejemplo a base de eteno y olefinas de C_3-C_8 como componente C.

45 En particular, son adecuados cauchos con una estructura de núcleo y cáscara. En este caso, se trata de cauchos de injerto fabricados en la emulsión, que están constituidos por al menos un componente "duro" y un componente "blando", de manera que la relación de fase dura a fase blanda está con frecuencia entre 20 a 60 y 70 a 40 partes en peso. Con preferencia, se emplean cauchos de injerto, que presentan como núcleo (base de injerto) un componente con una temperatura de transmisión vítrea T_g inferior a $-20^\circ C$, con preferencia inferior a $-40^\circ C$. El núcleo de caucho puede estar constituido en este caso con preferencia de dieno (de manera especialmente preferida de butadieno), acrilatos (con preferencia n-butil acrilato, etilhexilacrilato), caucho de EPDM o siloxano. La proporción del núcleo de caucho está entre 40 y 90 % en peso. La temperatura de transición vítrea del núcleo, determinada de acuerdo con el método conocido por el técnico, es con preferencia inferior a $0^\circ C$.

50 El tamaño de las partículas de este caucho debe ser de 0,05 a 10 μm , con preferencia de 0,1 a 5 μm y en particular de 0,15 a 3 μm . En la cáscara exterior pueden estar presentes también grupos reactivos (grupos epoxi o bien grupos oxazolina, ácido, anhídrido de ácido, éster).

60 Además, se mencionan como componente C de caucho también copolímeros de α -olefinas. En las α -olefinas se trata normalmente de monómeros con 2 a 8 átomos-C, con preferencia etileno y propileno.

Como comonómeros se han revelado como convenientes alquilacrilatos o alquilmetacrilatos, que se derivan de alcoholes con 1 a 8 átomos-C, con preferencia de etanol, butanol o etilhexanol, así como comonómero reactivos

como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o glicidil(met)acrilato y además, éster de vinilo, en particular acetato de vinilo. De la misma manera se pueden emplear mezclas de diferentes comonomeros. Se han revelado como especialmente adecuados comonomeros del etileno con etilacrilato o butilacrilato y ácido acrílico y/o anhídrido de ácido maleico. Los comonomeros se pueden fabricar en un proceso de alta presión a una presión de 400 a 4500 bares o a través de injerto de los comonomeros sobre la poli- α -olefina. La proporción de la α -olefina en el copolímero C se encuentra, entre otros, en el intervalo de 55 a 99,95 % en peso.

Componente D

Como otro componente D, las composiciones termoplásticas contienen, dado el caso, de 0 a 5 % en peso, con frecuencia de 0,1 a 5 % en peso, de uno o varios aditivos diferentes de los componentes A a C (sustancias auxiliares y aditivos). Se pueden mencionar anhídridos monofuncionales, sustancias de relleno minerales en forma de partículas, adyuvantes del procesamiento, estabilizadores y agentes retardadores de la oxidación, agentes contra la destrucción térmica y descomposición a través de luz ultravioleta, agentes lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de protección de la llama, colorantes y pigmentos y plastificantes.

Por anhídridos monofuncionales se entienden compuestos de bajo peso molecular, que presentan grupos anhídridos de ácido dicarboxílico. De acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar también dos o más de estos compuestos. En general, los compuestos están presentes con un peso molar inferior a 3000 g/mol, con preferencia inferiores a 150 g/mol. Estos compuestos pueden contener, además de los grupos anhídridos de ácido dicarboxílico, también otros grupos funcionales.

Los anhídridos monofuncionales adecuados con anhídridos de ácido alquil-dicarboxílico de C_4 - C_{10} , por ejemplo anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico o anhídrido de ácido adipico. Además, se contemplan anhídridos de ácido dicarboxílico como anhídrido de ácido 1,2-ciclohexadicarboxílico, que son compuestos insaturados etilénicamente o aromáticos, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido trimelítico. Con preferencia es adecuado anhídrido de ácido ftálico.

Se pueden preparar sustancias de relleno en forma de partículas, por ejemplo a través de ácido silícico amorfo, carbonatos como carbonato de magnesio, carbonato de calcio (greda), cuarzo en polvo, mica, diferentes silicatos como arcillas, muscovita, biotita, suzoíta, maletita de estaño, talco, clorita, flogofita, feldespato, silicatos de calcio, como wollastonita o caolín, es particular caolín calcinado. Éstos se emplean a menudo divididos muy finos.

Los diámetros de las partículas se pueden determinar, por ejemplo, realizando tomas con el microscopio electrónico de capas finas de la mezcla de polímeros y utilizando al menos 25, con preferencia al menos 50 partículas de sustancia de relleno para la evaluación. De la misma manera se puede realizar la determinación de los diámetros de las partículas a través de análisis de sedimentación (de acuerdo con Transactions of ASAE, página 491, 1983). La proporción en peso de las sustancias de relleno, que es inferior a 40 μm , se puede medir también por medio de análisis con tamiz. La relación de aspecto es la relación de los diámetros de las partículas con respecto al espesor (dilatación máxima con respecto a dilatación mínima).

También se pueden emplear sustancias de relleno como fibras de carbono, patillas de titanato potásico, fibras de aramida o con preferencia fibras de vidrio, de manera que al menos el 50 % en peso de las sustancias de relleno en forma de fibras (fibras de vidrio) pueden presentar una longitud de más de 50 μm . Las fibras (de vidrio) utilizadas pueden presentar un diámetro de hasta 25 μm , de manera especialmente preferida de 5 a 13 μm . Con preferencia, al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio presentan una longitud de más de 60 μm . De manera especialmente preferida, en la pieza moldeada acabada la longitud media de las fibras de vidrio es de 0,08 a 0,5 μm . La longitud de las fibras de vidrio se refiere a la pieza moldeada acabada, que se obtiene, por ejemplo, después de la fundición por inyección. En este caso, las fibras de vidrio se añaden a las masas moldeadas ya en la forma correspondiente cortada o también en forma de hebras continuas (mechas).

Los estabilizadores-UV son, por ejemplo, diferentes resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotrioles y benzofenonas, que se pueden emplear, en general, en cantidades de hasta 2 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 2 % en peso.

Además, se pueden añadir a las composiciones termoplásticas de acuerdo con la invención agentes retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos.

Se pueden mencionar halogenuros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo halogenuros de sodio, halogenuros de litio, dado el caso en combinación con halogenuros de cole-(I), por ejemplo cloruros, bromuros y yoduros. Los halogenuros, en particular de cobre, pueden contener también todavía ligandos- π ricos en electrones. Como ejemplo de tales complejos de cobre se mencionado complejos de halogenuro de Cu, por ejemplo, con trifenilfosfina. Además, se pueden utilizar fluoruro de cinc y cloruro de cinc.

Además, se pueden emplear fenoles impedidos, hidroquinona, representantes sustituidos de este grupo, aminas

aromáticas secundaria, dado el caso en combinación con ácidos que contienen fósforo o bien sus sales, y mezclas de estos compuestos, con preferencia en concentraciones de hasta 1 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 1 % en peso, con respecto al peso de toda la mezcla.

5 Especialmente ventajoso es el empleo de estabilizadores-UV y estabilizadores térmicos para copolímeros de estireno. Ejemplos de estabilizadores adecuados se indican, además, en el documento DE-A 44 19 897. Además, pueden estar contenidos inhibidores de la transesterificación, como fosfatos, fosfitos o fosfonitos.

10 Los agentes lubricantes y agentes de desmoldeo, que se pueden añadir, en general, en cantidades de hasta 1 % en peso, por ejemplo de 0,1 a 1 % en peso, a la masa termoplástica, son ácido estearínico, alcohol de estearilo, éster alquílico de ácido estearínico y amida de alquílico de ácido estearínico, con preferencia Irganox®, así como ésteres de pentaeritrita con ácidos grasos de cadena larga. También se pueden emplear sales de calcio, de cinc o de aluminio del ácido estearínico así como dialquilcetona, por ejemplo diestearilcetona. Además, se pueden emplear copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno como agentes lubricantes y agentes de desmoldeo.

15 Los agentes de protección de la llama pueden ser tanto compuestos que contienen halógeno como también con preferencia compuestos libres de halógeno. Los compuestos de halógeno adecuados, siendo preferidos compuestos bromados frente a los clorados, permanecen estables durante la fabricación y el procesamiento de la masa moldeada de acuerdo con la invención, de manera que no se liberan gases corrosivos y de esta manera no se perjudica la actividad. De manera más preferida se emplean compuestos libres de halógenos, como por ejemplo compuestos de fósforo y sales de ácidos y derivados de ácido del fósforo.

20 De manera especialmente preferida, los compuestos de fósforo contienen grupos éster, grupos alquilo, grupos cicloalquilo y/o grupos arilo. De la misma manera son adecuados compuestos de fósforo oligómeros con un peso molecular inferior a 2000 g/mol, como se describen éstos, por ejemplo, en el documento EP-A 0 363 608.

25 De la misma manera pueden estar contenidos pigmentos y colorantes y están contenidos, en general, en cantidades de 0 a 4, con preferencia de 0 a 3,4 y en particular de 0,3 a 3 % en peso. Los pigmentos para la coloración de termoplásticos son generalmente conocidos, ver por ejemplo, R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, páginas 494 a 510. Como primer grupo preferido de pigmentos se pueden mencionar pigmentos blancos, como óxido de cinc, sulfuro de cinc, plomo blando ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), litopone, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones del cristal más habituales (tipo rutilo y tipo anatasa) del dióxido de titanio se utiliza en particular la forma de rutilo para la coloración blanca de las masas moldeadas de acuerdo con la invención. Los pigmentos colorantes negros, que se pueden emplear de acuerdo con la invención, son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro espinel ($\text{Cu(Cr, Fe)}_2\text{O}_4$), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, óxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio así como especialmente con preferencia negro de carbón, que se emplea la mayoría de las veces en forma de negro de carbón de horno o de negro de carbón de gas /ver a este respecto G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), páginas 78 y siguientes). Para el ajuste de determinados tonos de color se pueden emplear también de acuerdo con la invención pigmentos colorantes inorgánicos como verde de óxido de cromo o pigmentos colorantes orgánicos como azopigmentos y ftalocianina. Tales pigmentos se pueden adquirir, en general, en el mercado. Además, puede ser ventajoso emplear los pigmentos o bien los colorantes mencionados en mezcla, por ejemplo negro de carbón con ftalocianina de cobre, puesto que se facilita, en general, la dispersión del color en el termoplástico.

45 Por oligómeros se entienden en conexión con la presente invención aquellos compuestos, que presentan una masa molar (M_w) de 100 a 700 g por mol. La determinación de la masa molar se puede realizar en este caso de acuerdo con métodos habituales (como cromatografía de exclusión por tamaño, SEC). Los oligómeros están formados a menudo por el Componente A de la composición.

50 La fabricación de las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención se realiza de acuerdo con procedimientos conocidos a través de la mezcla de los componentes. Puede ser ventajoso premezclar los componentes individuales. También es posible la mezcla de los componentes en solución eliminando el disolvente. Disolventes orgánicos apropiados son, por ejemplo, clorobenceno, mezclas de clorobenceno y cloruro de metileno o mezclas de clorobenceno e hidrocarburos aromáticos como tolueno.

55 Con preferencia, se trabaja sin disolvente con contenido de cloro. La evaporación de las mezclas de disolventes se puede realizar, por ejemplo, en máquinas de extrusión por evaporación.

60 La mezcla de los componentes A y B y dado el caso C y D, por ejemplo secos, se puede realizar de acuerdo con todos los métodos conocidos. Con preferencia, la mezcla se realiza a temperaturas de 200 a 290°C, en particular de 230°C a 260°C, a través de extrusión común, amasado o laminación de los componentes, siendo aislados los componentes, dado el caso, antes a partir de la solución obtenida durante la polimerización o a partir de la dispersión acuosa.

Las masas moldeadas termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden procesar de acuerdo con procedimientos conocidos del procesamiento de termoplásticos, por ejemplo a través de extrusión, fundición por inyección, calandrado, soplado de cuerpos huecos o sinterizado.

5 Las masas moldeadas de acuerdo con la invención se pueden emplear para la fabricación de láminas, fibras y cuerpos moldeados. Además, se pueden emplear con preferencia para la fabricación de piezas de carrocería en el sector del automóvil, en particular para la fabricación de piezas de automóviles muy exigentes mecánicamente así como de los componentes mencionados al principio.

10 La invención se refiere también a cuerpos moldeados, fibras o láminas correspondientes así como piezas de la carrocería de automóviles y a los productos descritos al principio.

15 Las masas moldeadas de acuerdo con la invención se pueden fabricar de acuerdo con procedimientos conocidos en sí, por ejemplo extrusión. Para la fabricación, los componentes de partida se pueden mezclar en dispositivos de mezcla habituales, como máquinas de extrusión de tornillo, con preferencia máquinas extrusión de doble tornillo, mezcladoras Brabender o mezcladoras Banbury así como amasadoras y a continuación se pueden extruir. El extrudado se refrigera y se desmenuza después de la extrusión. La secuencia de la mezcla de los componentes se puede variar, por ejemplo se pueden premezclar dos o dado el caso tres componentes, pero también se pueden mezclar todos los componentes juntos.

20 Para la fabricación de las masas moldeadas se introducen los polimerizados de injerto en forma de partículas descritos anteriormente en un componente duro, por ejemplo el copolímero SAN. La incorporación se puede realizar, por ejemplo, aislando el o bien los polímeros de injerto en forma de partículas a través de la adición de un electrolito fuera de la emulsión. El aislamiento (del componente blando) se puede realizar, por ejemplo, entre otras cosas, a través de precipitación, centrifugado, concentración u otros procedimientos habituales.

25 A continuación se puede secar, dado el caso, el producto intermedio para mezclarlo a través de extrusión común, amasado o laminación con el componente duro A.

30 Para obtener una mezcla a fondo lo más homogénea posible de los componentes, es ventajosa una mezcla a fondo intensiva. A tal fin son necesarios, en general, tiempos de mezcla medios de 0,2 a 30 minutos, con preferencia de 5 a 30 minutos, a temperaturas de 200 a 290°C, con preferencia de 230 a 260°C. Después de la extrusión se refrigera y se desmenuza, en general, el extrudado.

35 Las masas moldeadas de acuerdo con la invención se caracterizan de manera sorprendente por propiedades ponderadas del producto con respecto al índice de fluidez (MVR), Haze (turbiedad), resistencia a los arañazos y resistencia al impacto en probeta entallada (aK), cuando está contenida una cantidad definida de oligómeros en la composición.

40 La invención se explica a través de los siguientes ejemplos y reivindicaciones de la patente:

Propiedades de los polímeros y métodos de medición

45 La proporción de oligómeros-SAN se determinó a través de medición-SEC.

La resistencia al impacto en probeta entallada (aK) de las masas moldeadas termoplásticas se determinó en barras.ISO según DIN 53 453 (ISO 179 1eA).

50 Para la determinación de la resistencia a los arañazos se realizaron un ensayo con un Crockmeter así como un ensayo de nanoindentación. La resistencia a los arañazos se realizó por medio del ensayo de nanoindentación según PV 3952 con profundidad de arañazos en el intervalo de (mm). A tal fin, se realizaron en la superficie del componente después de una sollicitación a arañazos una medición colorimétrica y una evaluación óptica.

55 La resistencia a la fricción se verificó por medio de un ensayo con Crockmeter según DIN EN ISO 105-X12. A tal fin se realizaron en las superficies de los materiales a ensayar 5 y 10, respectivamente, carreras dobles y se investigó también la unidad de brillo.

60 El índice de fluidez (MVR) se determinó de acuerdo con la Norma DIN EN ISO 1133 a 240°C y 5 kg de carga de ensayo así como a 220°C y 10 kg de carga.

La turbidez (verificaciones de parámetros ópticos y parámetros de la superficie de plástico) de las muestras de ABS se evaluó por 10 personas independientes entre sí.

La evaluación se realizó según puntos de 1 a 5 (siendo 5 la puntuación más alta).

Ejemplo 1 Fabricación y verificación de las masas moldeadas de acuerdo con la invención

a) Fabricación del Componente A1 de la masa moldeada de acuerdo con la invención.

Por medio de polimerización de la sustancia (sin disolvente) se fabricó un copolímero de estireno-acrilonitrilo con 76 % en peso de estireno y 24 % en peso de acrilonitrilo y con un índice de viscosidad de 80 ml/g (determinado según DIN 53726 o DIN EN ISO 1628-2 en solución de DMF al 0,5 % en peso a 25°C). El peso molecular (Mn) es aproximadamente 100.000 g/mol (GPC en THF con calibración-PS: Fase estacionaria: columnas de gel 5-estireno-divinilbenceno (PLgel Mixed-B, Polymer Laboratories); THF 1,2 ml/min).

b) Fabricación del Componente A2 de la masa moldeada de acuerdo con la invención

Por medio de polimerización de la sustancia se fabricó un copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo y 25 % en peso de acrilonitrilo y con un índice de viscosidad de 80 ml/g (determinada según DIN 53726 o DIN EN ISO 1628-2 en solución-DMF al 0,5 % a 25°C).

El peso molecular (Mn) es aproximadamente 120.000 g/mol (GPC en THF con calibración-PS: Fase estacionaria: columnas de gel 5-estireno-divinilbenceno (PLgel Mixed-B, Polymer Laboratories); THF 1,2 ml/min).

c) Fabricación del Componente B1 de la masa moldeada

Se fabricó en polimerización de la emulsión empleando peroxodisulfato potásico como iniciador un caucho de injerto con 60 % en peso de polibutadieno como base de injerto y 40 % en peso de una funda de injerto de 80 % en peso de estireno y 20 % en peso de acrilonitrilo. El tamaño medio de las partículas era 400 nm (medido por medio de ultra-centrífuga).

d) Preparación del Componente D de la masa moldeada

Como Componente D se empleó Irganox® PS802 (di-estearil-ditiopropionato), fabricante Ciba (Suiza).

e) Fabricación de las masas moldeadas de acuerdo con la invención

Los componentes descritos en las Tablas 1 y 2 para las composiciones (1 a 4) según la invención y las composiciones comparativas (V2 y V3) se mezclaron íntimamente en una máquina de extrusión (máquina de extrusión de doble tornillo ZSK 30 de la Fa. Werner & Pfleiderer) a una temperatura de 240°C. La colada se condujo a continuación a través de un baño de agua y se granuló el producto.

Los resultados del ensayo de las masas moldeadas obtenidas se indican en las Tablas 1 y 2 siguientes, en las que OA significa la proporción de oligómeros (en % en peso) en toda la composición.

Tabla 1

Masa moldeada	1	V2
A1	65	66
B1	33	33
D	2	1
OA	2,2	3,5
MRV [220/10]	16,9	21,9
Charpy (ak, 23°C) [kJ/m ²]	7,3	5,9
Turbiedad	4	2

La masa moldeada (1) con 1,2 % en peso de oligómeros conduce a propiedades claramente mejoradas que la masa moldeada comparativa (V2) con 3,5 % en peso.

Tabla 2

5	Masa moldeada	V3	4
	A2	99	99
10	D	1	1
	OA	<0,01	0,6
10	MRV [220/10]	8,3	9,1
	Charpy (ak, 23°C) [kJ/m ²]	1,3	1,2

15 Además, se indica en la figura 1 (Fig. 1) el resultado de un ensayo con Crockmeter, en la que a la izquierda se representan las unidades de brillo (GE) antes (0 carreras dobles, DH) y después de los arañazos (5 y 10 carreras dobles) y a la derecha se representa la obtención de brillo (%) después del arañazo (5 y 10 carreras dobles).

20 A partir de la figura 1 se deduce que la obtención de brillo se reduce claramente con una cantidad de oligómeros > 3 % en peso (2 corresponde a V2) en comparación con la masa moldeada (1) con proporción más reducida de oligómeros.

Además, en la figura 2 (Fig. 2) se indica el resultado de un ensayo de nano-indentación, en la que se representa la profundidad de los arañazos (en mm) con un desarrollo de la fuerza de 5 N y 10 N.

25 También a partir de los diagramas representados en la figura 1 se deduce claramente que las masas moldeadas con una cantidad de oligómeros > 3 % en peso (2 corresponde a V2) después de 5N y 10N presentan entalladuras más profundas que la composición (1) de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Composición termoplástica que contiene los componentes A y B así como, dado el caso, los otros componentes C y D, cuya suma da como resultado en total 100 % en peso, de manera que la masa moldeada está constituida por

- 5
- a) 60 a 75 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno A,
 - b) 25 a 40 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto B,
 - c) 0 a 15 % en peso de un caucho C diferente del componente B,
 - d) 0 a 5 % en peso de uno o varios aditivos D,

10 en la que la composición contiene de 0,2 a 3,0 % en peso, en particular de 0,6 a 3,0 % en peso, más a menudo de 1,1 a 2,8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros, en la que los oligómeros poseen una masa molar en el intervalo de 100 a 700 g/mol y se forman esencialmente de estireno y/o acrilonitrilo.

15 2.- Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada** porque es componente B es un caucho de polibutadieno, fabricado empleando de 1 a 5 % en peso, con respecto al componente B, de un aditivo aglomerante.

3.- Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** porque contiene de 60 a 70 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno A, en la que este copolímero de estireno A está constituido a partir de dos o más monómeros de los grupos estireno, α -metilestireno, por una parte, y acrilonitrilo y/o metilmetacrilato, por otra parte.

4.- Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque contiene de 29 a 37 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto B, en la que este copolímero de injerto B está constituido a partir de una base de injerto y al menos un soporte de injerto, en la que el soporte de injerto está constituido por dos o más monómeros del grupo butadieno, estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, MMA, butil acrilato, etil acrilato y metil arquilamida.

5.- Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque contiene adicionalmente de 1 a 15 % en peso de un caucho C diferente del componente B, en la que este otro caucho C contiene dos o más monómeros del grupo eteno, propeno, butano y/u octeto como constituyentes.

6.- Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el copolímero de injerto B está constituido por:

(B1): 40 a 85 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de una base de injerto, obtenido a través de

(a) polimerización de

(B11): 0 a 21 % en peso, en particular 0 a 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de estireno, y

(B12): 79 a 100 % en peso, en particular 90 a 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno

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

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

(E1): 80 a 99,9 % en peso de uno o varios alquilacrilatos de C₁ a C₁₂ o alquilmecrilatos y

(E2): 0,1 a 20 % en peso de uno o varios copolímeros seleccionados del grupo que está constituido por acrilamida, arquilamida de metilo, acrilamida de etilo y arquilamida de n-butilo; y

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

(B21): 70 a 90 % en peso, con respecto a la funda de injerto B2, de estireno, y

(B22): 10 a 30 % en peso, con respecto a la funda de injerto B2, de acrilonitrilo,

en la que

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

(ii) la base de injerto aglomerante B1 presenta una distribución bimodal de los tamaños de las partículas de una fracción x) de partículas no aglomerantes con un valor- d_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción y) de partículas aglomerantes con un valor- d_{50} en el intervalo de 350 a 550 nm y una polidispersidad U inferior a 0,27.

7.- Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el componente A está constituido por 60 a 85 % en peso de estireno y de 15 a 40 % en peso de acrilonitrilo.

8.- Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene los componentes A y B y D, cuya suma da como resultado en total 100 % en peso, en la que la masa moldeada está constituido por (aproximadamente) 65 a 70 % en peso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo A, (aproximadamente) de 30 a 35 % en peso de un copolímero de injerto-ABS B y de 0,1 a 5 % en peso de un aditivo D, en la que la composición contiene de 1,1 a 2,8 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D de oligómeros de estireno y/o acrilonitrilo con una masa molar de 100 a 700 g/mol.

9.- Procedimiento para la producción de una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 a través de la mezcla de los componentes A y B y, dado el caso, de los otros componentes C y/o D.

10.- Procedimiento para la producción de una composición termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, a través de las siguientes etapas del procedimiento:

(i) polimerización de estireno, α -metilestireno y/o acrilonitrilo, en la que la composición obtenida en este caso contiene de 0,6 a 2,0 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A a D, de oligómeros,

(ii) polimerización de los monómeros estireno y butadieno en emulsión acuosa en una base de injerto B1 en forma de partículas,

(iii) aglomeración de la base de injerto B en forma de partículas presente en una emulsión por medio de un copolímero (E) de acción aglomerante, en la que el copolímero (E) presenta una polidispersidad U inferior a 0,27 y un valor- d_{50} de 100 a 150 nm, en una base de injerto B1 aglomerada en forma de partículas, y a continuación

(iv) polimerización de los monómeros estireno y acrilonitrilo de la funda de injerto en emulsión acuosa en presencia de la base de injerto B1 aglomerada en forma de partículas,

(v) mezcla de los componentes A y B y, dado el caso, de los otros componentes C y/o D.

11.- Procedimiento para la producción de una composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la mezcla de los componentes se realiza en la máquina de extrusión y el proceso de la extrusión se realiza en un periodo de tiempo de 0m,2 a 30 minutos y en un intervalo de temperaturas de 230 a 260 °C.

12.- Utilización de una composición termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados.

13.- Cuerpos moldeados, fibras y láminas a partir de una composición termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

Fig. 1

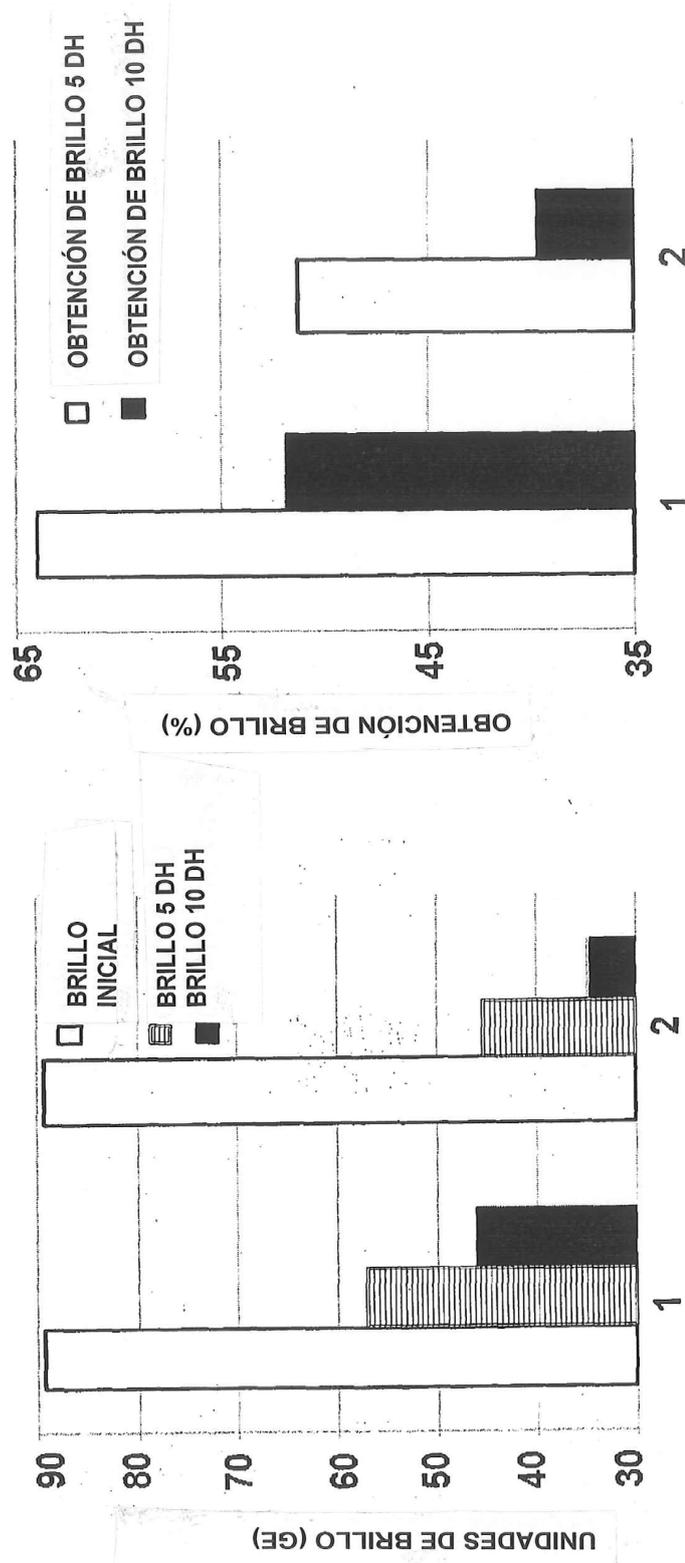


Fig. 2

