

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 340**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08F 279/04 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014** **PCT/EP2014/057826**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015** **WO15086164**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014** **E 14719694 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3080201**

54 Título: **Producto ABS con capacidad ignífuga mejorada**

30 Prioridad:

11.12.2013 EP 13196751

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 703 340 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto ABS con capacidad ignífuga mejorada

5 La invención se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas basadas en acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con propiedades mejoradas. La invención se refiere además a un proceso para la preparación de un copolímero de injerto, y al copolímero de injerto que se puede obtener mediante dicho proceso. La invención también se refiere a molduras y artículos conformados que se pueden producir a partir de las composiciones de moldeo termoplásticas, y también a su uso.

10 El documento WO 2008/020012 divulga composiciones de moldeo ABS que comprenden un caucho de látex de un copolímero de injerto A) y un copolímero SAN B). La base de injerto de partículas elastoméricas está compuesta de 0 al 10 % en peso de estireno y de 90 al 100 % en peso de butadieno y el injerto se hace con un copolímero SAN. La base de injerto se puede obtener mediante polimerización en emulsión, en particular, alimentando en primer lugar la
15 cantidad total de estireno, si es adecuado con hasta 10 % en peso de butadieno, y alimentando después la cantidad restante de butadieno en una o más porciones.

Una desventaja de dichas composiciones de moldeo de ABS es que no tienen propiedades ópticas satisfactorias con respecto al brillo y la transparencia. Las composiciones de moldeo cuando se colorean, por otra parte, tienen poca
20 intensidad de color.

Es bien conocido que los polímeros de tipo ABS se clasifican frecuentemente como "HB" según el ensayo Underwriter Laboratory UL94, lo que significa que tienen tendencia a arder cuando se incineran. Debidos a este comportamiento de incendio, es necesario añadir pirorretardantes, tales como compuestos halogenados (por
25 ejemplo, el documento GB 877.864) o compuestos no halogenados, tales como: fosfatos, polifosfatos o polifosfonatos (documento GB 960.368).

Sin embargo, todos estos aditivos alteran otras propiedades, tales como la temperatura de distorsión térmica o Vicat, brillo, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia al impacto mecánico o ambas.

30 Por tanto, es deseable disponer de un polímero de tipo ABC con una capacidad ignífuga mejorada del propio polímero de tipo ABS. Sería incluso más deseable mejorar todas las propiedades mecánicas importantes tales como el caudal en estado de fusión (*melt flow rate*, MVR), resistencia al impacto (monoaxial y multiaxial) y propiedades ópticas tales como brillo, transparencia y, cuando se colorean, intensidad del color.

35 Es un objeto de la invención proporcionar composiciones de moldeo ABS que tengan las propiedades anteriormente mencionadas mejoradas.

Un sujeto de la invención es una composición de moldeo termoplástica que comprende componentes A) a F):

40 A) de 5 al 80 % en peso de un polímero de injerto A) que tenga una distribución del tamaño de partícula bimodal fabricada a partir de, basado en A),

45 a1) de 40 al 90 % en peso de una base de injerto de partículas elastoméricas a1), que se puede obtener mediante la polimerización de, basándose en a1),

a11) de 75,5 al 89,5 % en peso de al menos un dieno conjugado,
a12) de 10,5 al 24,5 % en peso de al menos un monómero vinilaromático y

50 a2) de 10 al 60 % en peso de un injerto a2) fabricado a partir de, basándose en a2),

a21) de 65 al 95 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
a22) de 5 al 35 % en peso de acrilonitrilo, y
a23) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado,

55 donde el copolímero de injerto A) se puede obtener mediante un proceso que comprende las etapas (i), (ii) y (iii):

(i) polimerización en emulsión de los monómeros a11) y a12) para obtener una base de injerto a1),
(ii) aglomeración parcial de la base de injerto a1), y
60 (iii) polimerización en emulsión de los monómeros de injerto a21), a22) y opcionalmente a23) sobre la base de injerto obtenida en la etapa (i) o (ii),

en la que, en la etapa (i) la base de injerto a1) se puede obtener mediante polimerización en emulsión de una semilla inicial de 3 al 8 % en peso de monómero vinilaromático a12), - cada uno basándose en a1) - seguido por
65 la adición y copolimerización aleatoria del restante monómero vinilaromático a12) junto con la cantidad total de dieno conjugado a11),

B) de 20 al 95 % en peso de un polímero termoplástico B) que tiene un número de viscosidad VN (determinado según la norma DIN 53726 a 25 °C, 0,5 % en peso de dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g, fabricado a partir de, basándose en B),

- 5 b1) de 69 al 81 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
 b2) de 19 al 31 % en peso de acrilonitrilo, y
 b3) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

- 10 C) de 0 al 50 % en peso de un polímero termoplástico C) que tiene un número de viscosidad VN de 50 a 120 ml/g fabricado a partir de, basándose en C),

- c1) de 69 al 81 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
 c2) de 19 al 31 % en peso de acrilonitrilo y
 c3) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado,

- 15 donde los componentes B) y C) difieren en sus números de viscosidad VN en al menos 5 unidades [ml/g], o en su contenido en acrilonitrilo en al menos 5 unidades [%en peso], o en ambas características, número de viscosidad VN y contenido en acrilonitrilo, en al menos 5 unidades y

- 20 D) de 0 al 75 % en peso de un polímero termoplástico D) fabricado a partir de, basándose en D),

- d1) de 63 a menos del 69 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
 d2) de más de 31 al 37 % en peso de acrilonitrilo,
 d3) de 0 al 40 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

- 25 E) de 0 al 50 % en peso de un polímero termoplástico E) fabricado a partir de, basándose en E),

- e1) de 4 al 96 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
 e2) de 4 al 96 % en peso de al menos un monómero seleccionado entre la clase que consiste en metacrilato de metilo, anhídrido maleico y maleimidas y
 e3) de 0 al 50 % en peso de acrilonitrilo,

donde el polímero E) es diferente de los polímeros B) y de C) y D) si están presentes y

- 35 F) de 0 al 50 % en peso de aditivos F, y donde la totalidad de los componentes A) a F) proporciona exactamente el 100 % en peso.

- 40 El componente A) es un copolímero de injerto que tiene una distribución del tamaño de partícula bimodal y está presente en las novedosas composiciones de moldeo en una proporción de 5 al 80 % en peso, preferentemente de 10 al 70 % en peso, más preferentemente de 15 al 60 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B) y, si están presentes, C), D), E) y F). El polímero de injerto A) está constituido por una base de injerto de partículas elastoméricas "blandas" a1) y un injerto "duro" a2).

- 45 La base de injerto a1) está presente en una proporción de 40 al 90 % en peso, preferentemente de 45 al 85 % en peso, y especialmente preferentemente de 50 al 80 % en peso, basándose en el componente A).

El injerto a2) está presente en una proporción de 10 al 60 % en peso, preferentemente de 15 al 55 % en peso, y especialmente preferentemente de 20 al 50 % en peso, basándose en el componente A).

- 50 Los ejemplos de dienos conjugados a11) son butadieno, isopreno, cloropreno y mezclas de los mismos. Se da preferencia al uso de butadieno o isopreno o mezclas de los mismos, y el butadieno es especialmente preferido.

- 55 Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos a12) son estireno y derivados de estireno tales como estirenos alquilados, especialmente, alquilestirenos C₁-C₈, en particular alfa-metilestireno. Estireno, alfa-metilestireno, y mezclas de estos son preferidos, siendo el estireno especialmente preferido.

La base de injerto a1) se obtiene mediante polimerización, basándose en a1),

- 60 a11) de 75,5 al 89,5 % en peso, preferentemente de 76 al 89 % en peso, y especialmente preferentemente de 78 al 88 % en peso, y muy especialmente preferido de 79 al 86 % en peso, de al menos un dieno conjugado, y

a12) de 10,5 al 24,5 % en peso, preferentemente de 11 al 24 % en peso, y especialmente preferentemente de 12 al 22 % en peso, y muy especialmente preferido de 14 al 21 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático.

65

Preferentemente, se hace uso de una base de injerto fabricada a partir de, basándose en a1),

a11) de 75,5 al 89,5 % en peso, preferentemente de 76 al 89 % en peso, y especialmente preferentemente de 78 al 88 % en peso, y muy especialmente preferido de 79 al 86 % en peso, de butadieno, y

a12) de 10,5 al 24,5 % en peso, preferentemente de 11 al 24 % en peso, y especialmente preferentemente de 12 al 22 % en peso, y muy especialmente preferido de 14 al 21 % en peso, de estireno.

Un sujeto adicional de la invención es un proceso para la preparación de un copolímero de injerto A) comprendido en la composición de moldeo de la invención, comprendiendo el proceso las etapas (i), (ii) y (iii):

(i) polimerización en emulsión de los monómeros a11) y a12) para obtener una base de injerto a1),

(ii) aglomeración parcial de la base de injerto a1), y

(iii) polimerización en emulsión de los monómeros de injerto a21), a22) y opcionalmente a23) sobre la base de injerto obtenida en la etapa (i) o (ii),

en la que, en la etapa (i) la base de injerto a1) se puede obtener mediante polimerización en emulsión de una carga inicial de 0 al 10 % en peso, preferentemente de 3 al 10 %, especialmente preferida de 5 al 8 % en peso de monómero vinilaromático a12), - cada uno basándose en a1) - seguido por la adición y copolimerización aleatoria del restante monómero vinilaromático a12) junto con la cantidad total de dieno conjugado a11).

Un sujeto adicional de la invención es un copolímero de injerto A) que se puede obtener mediante el proceso de la invención y su uso den la composición de moldeo de la invención.

De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la base de injerto a1) se prepara mediante polimerización en emulsión en medio acuoso iniciada por radicales libres, mediante el uso de una parte del monómero a12) en un medio de reacción acuoso como carga inicial ("semilla") y añadiendo la cantidad residual remanente de monómeros al medio de reacción acuoso tras la iniciación de la reacción de polimerización de radicales libres. En particular, el componente a12) se añade de tal forma que de 0 al 10 %, preferentemente del 3 al 10 %, en particular, preferible de 5 al 8 % en peso, de monómero a12), basándose en a1), se añade en primer lugar como "semilla" in situ, es decir, como monómero, antes de la posterior adición de a11) y la cantidad restante de a12). En la segunda etapa, la cantidad restante de a12) (7,5 al 14,5 % en peso) se añade en forma de comonómero simultáneamente con a11) y la mezcla de monómeros se copolimeriza de forma aleatoria. Dichos monómeros se pueden añadir a la mezcla de reacción todos a la vez, en porciones en más de una etapa o, preferentemente, de forma continua durante la polimerización.

De acuerdo con una realización adicional del proceso de la invención, la base de injerto se puede preparar mediante polimerización de los monómeros a11) y a12) en presencia de un látex finamente dividido (el método de polimerización con semilla de látex). Este látex puede ser la carga inicial ("semilla de látex") que comprende sustancialmente poliestireno. El látex de poliestireno es el preferido.

En la realización anteriormente mencionada del proceso de acuerdo con la invención, la base de injerto a1) se prepara según un método de siembra/alimentación. En este proceso, la polimerización se inicia usando cierta cantidad de los monómeros a12), y la cantidad restante de los monómeros a11) y a12) (la porción de alimentación) se añade como alimentación durante la polimerización. Los parámetros de alimentación (forma del gradiente, cantidad, duración, etc.) dependen del resto de condiciones de polimerización.

En el proceso de siembra/alimentación, la porción de los monómeros a12) en la carga inicial ("semilla") es de 0 al 10 % en peso, preferentemente de 3 al 10 % en peso, especialmente preferido de 5 al 8 % en peso, basándose en a1). La porción de alimentación de a12) y a11) se alimenta preferentemente en un periodo de 1 a 18 horas, en particular de 2 a 16 horas, muy especialmente de 4 a 12 horas.

De acuerdo con la el proceso de la invención (etapa i) y etapa iii)), los polímeros se preparan mediante polimerización en emulsión, habitualmente de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C. Normalmente se recurre al uso de emulsionantes habituales, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos alquilsulfónicos o alquilarilsulfónicos, alquilsulfatos, sulfonatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos superiores que tienen de 10 a 30 átomos de carbono, sulfosuccinatos, éter sulfonatos o jabones de resina. Es preferible usar las sales de metal alcalino, especialmente las sales de Na y K, de alquilarilsulfonatos o ácidos grasos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono.

Los emulsionantes generalmente se utilizan en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, en particular de 0,5 al 3 % en peso, basándose en los monómeros usados para preparar la base de injerto a1).

Al preparar la dispersión, es preferible usar agua suficiente para proporcionar a la dispersión acabada un contenido en sólidos de 20 al 50 % en peso. Habitualmente se utiliza una relación agua/monómero de 2:1 a 0,7:1.

Los generadores de radicales libres adecuados para iniciar la polimerización son aquellos que se descomponen a la temperatura para iniciar seleccionada, especialmente, los que se descomponen por sí mismos y los que lo hacen en presencia de un sistema rédox. Los ejemplos de iniciadores de la polimerización preferidos son generadores de radicales libres tales como peróxidos, preferentemente peroxosulfatos (tales como peroxosulfato de sodio o potasio) y azocompuestos, tal como azodiisobutironitrilo. También es posible, sin embargo, usar sistemas rédox, especialmente los basados en hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno.

Los iniciadores de la polimerización se utilizan generalmente en cantidades de 0,1 al 1 % en peso, basándose en los monómeros a11) y a12) de la base de injerto.

Los generadores de radicales libres y también los emulsionantes se añaden a la mezcla de reacción, por ejemplo, en lotes como cantidad total al principio de la reacción o por etapas, dividida en un número de porciones, al principio y en uno o más momentos posteriores, o de forma continua en un periodo definido. La adición continua también puede seguir un gradiente, que puede, por ejemplo, aumentar o disminuir y ser lineal o exponencial o incluso una función de escalón.

Es también posible y preferido incluir en la reacción reguladores del peso molecular, tales como tioglicolato de etilhexilo, n-dodecil o t-dodecil mercaptano u otros mercaptanos, terpinoles y alfa-metilestireno dimérico u otros compuestos adecuados para regular el peso molecular. El uso de t-dodecil mercaptano es preferido. Los reguladores del peso molecular se pueden añadir a la mezcla de reacción de forma discontinua o continua, como se ha descrito anteriormente para la adición de generadores de radicales libres y emulsionantes.

Para mantener un pH constante, preferentemente de 6 a 9, es posible que la reacción incluya sustancias tampón tales como Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4 , hidrogenocarbonato de sodio o tampones de tipo ácido cítrico/citrato. Los reguladores y sustancias tampón se utilizan en las cantidades habituales, y no son necesarios más detalles acerca de este punto.

En una realización especialmente preferida, se añade un reductor durante el injerto de la base de injerto a1) con los monómeros a21) a a23).

Los polímeros de injerto que tienen un número de envolturas "blandas" y "duras", por ejemplo, de estructura a1)-a2)-a1)-a2) o a2)-a1)-a2), son también adecuados, especialmente cuando las partículas son de un tamaño relativamente grande.

Las condiciones de polimerización precisas, especialmente el tipo, cantidad y método de adición del emulsionante y del resto de auxiliares de polimerización se seleccionan preferentemente de forma que el látex resultante del polímero de injerto A tenga un tamaño de partícula promedio, definido por la d50 de la distribución del tamaño de partícula, comprendido entre 80 y 800, preferentemente de 80 a 600 y especialmente preferentemente de 85 a 400.

Las condiciones de reacción están equilibrada de forma que las partículas de polímero tengan una distribución del tamaño de partícula bimodal, especialmente una distribución del tamaño de partícula que tiene dos máximos cuya distinción puede variar. El primer máximo es más distintivo (pico comparativamente estrecho) que el segundo y está generalmente de 25 a 200 nm, preferentemente de 60 a 170 nm y especialmente preferentemente de 70 a 150 nm. En comparación, el segundo máximo es más ancho, y está generalmente de 150 a 800 nm, preferentemente de 180 a 700, de forma especialmente preferible de 200 a 600 nm. El segundo máximo aquí (de 150 a 800 nm) está en tamaño de partículas más grande que el primer máximo (de 25 a 200 nm).

La distribución del tamaño de partícula bimodal se consigue mediante la aglomeración (parcial) de partículas de polímero. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento: los monómeros a1), que forman el núcleo, se polimerizan en la etapa i) hasta una conversión de habitualmente al menos un 90 %, preferentemente más de 95 %, basándose en los monómeros usados. Esta conversión se consigue generalmente en de 4 a 20 horas. El látex de caucho resultante tiene un tamaño de partícula promedio d50 no superior a 200 nm y una distribución del tamaño de partícula estrecha (sistema virtualmente monodisperso).

En la etapa ii), el látex de caucho se aglomera. Esto se realiza generalmente añadiendo una dispersión de un polímero de acrilato. Se da preferencia al uso de dispersiones de copolímeros de acrilato de alquilo C_1 - C_4 , preferentemente de acrilato de etilo, con de 0,1 al 10 % en peso de monómeros que forman polímeros polares, siendo ejemplos ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilol metacrilamida y N-vinilpirrolidona. Se da especial preferencia a un copolímero con el 96 % de acrilato de etilo y el 4 % de metacrilamida. La dispersión en aglomeración también puede contener, si se desea, más de uno de los polímeros de acrilato mencionados.

En general, la concentración de los polímeros de acrilato en la dispersión utilizada en la aglomeración deberá ser de 3 al 40 % en peso. Para la aglomeración, de 0,2 a 20 partes en peso, preferentemente de 1 a 5 partes en peso, de la dispersión en aglomeración se utiliza por cada 100 partes del látex de caucho, basándose en cada caso el cálculo en los sólidos. La aglomeración se lleva a cabo por adición de la dispersión en aglomeración al caucho. La velocidad de

adición no suele ser crítica, y la adición suele tardar de 1 a 30 minutos a de 20 a 90 °C, preferentemente de 30 a 75 °C.

Además de una dispersión de polímero de acrilato, también se pueden usar otros agentes aglomerantes, tales como anhídrido acético, para aglomerar el látex de caucho. Es también posible la aglomeración por presión o congelación. Los métodos mencionados son conocidos del experto en la técnica.

En las condiciones mencionadas, el látex de caucho solo está parcialmente aglomerado, proporcionando una distribución bimodal. Más del 50 %, preferentemente del 75 al 95 %, de las partículas (distribución en número) están generalmente en el estado no aglomerado después de la aglomeración. El caucho de látex resultante parcialmente aglomerado es relativamente estable y, por tanto, es fácil de almacenar y de transportar sin que se produzca la coagulación.

Para conseguir una distribución del tamaño de partícula bimodal del polímero de injerto A), es también posible preparar, independiente entre sí de la forma habitual, dos polímeros de injerto diferentes A') y A'') que difieren en su tamaño de partícula promedio, y mezclar los polímeros de injerto A') y A'') en la proporción de mezclado deseada.

La polimerización de la base de injerto a1) habitualmente se lleva a cabo en condiciones de reacción seleccionadas para proporcionar una base de injerto que tenga una naturaleza reticulada concreta. Los ejemplos de parámetros que son importantes para esto son la temperatura de reacción y la duración, la relación entre monómeros, regulador, iniciador radicalario y, por ejemplo en el proceso de alimentación, la velocidad de alimentación y la cantidad y temporización de la adición del regulador y del iniciador.

Un método para describir la naturaleza reticulada de las partículas de polímero reticulado es la medición del índice de hinchamiento QI, que es una medida de la capacidad de hinchamiento en disolvente que tiene un polímero con determinado grado de reticulación. Los ejemplos de agentes de hinchamiento habituales son metil etil cetona y tolueno. El QI de las novedosas composiciones de moldeo está habitualmente comprendida en el intervalo QI=de 10 a 60, preferentemente de 15 a 55 y especialmente preferentemente de 20 a 50.

Otro método para describir la extensión de la reticulación es la medición de los tiempos T2, los tiempos de relajación RMN de los protones con capacidad de movimiento. Cuanto más fuertemente reticulada está una red en particular, menores son sus tiempos T2. Los tiempos T2 habituales para la base de injertos a1) de acuerdo con la invención están en el intervalo de 2,0 a 4,5 ms, preferentemente de 2,5 a 4,0 ms y especialmente preferentemente de 2,5 a 3,8 ms, medido a 80 °C, en probetas en forma de película.

El contenido de gel es otro criterio para describir la base de injerto y su extensión de reticulación, y es la proporción de material que está reticulado y por tanto es insoluble en un disolvente particular. Es útil determinar el contenido de gel en el disolvente que también se utiliza para determinar el índice de hinchamiento. El contenido de gel de las bases de injerto a1) de acuerdo con la invención están habitualmente en el intervalo de 50 al 90 %, preferentemente de 55 al 85 % y especialmente preferentemente de 60 al 80 %.

El siguiente método se puede usar, por ejemplo, para determinar el índice de hinchamiento: aproximadamente 0,2 g del sólido de una dispersión de base de injerto convertida en película mediante evaporación de agua se hincha en cantidad suficiente (por ejemplo 50 g) de tolueno. Después, por ejemplo, 24 h, el tolueno se eliminó por succión y la probeta se pesó. La pesada se repitió una vez que la probeta se hubo secado al vacío. El índice de hinchamiento es la relación entre el peso de la probeta antes del procedimiento de hinchazón y el peso de la probeta seca después del segundo secado. El contenido de gel se calcula en consecuencia a partir de la relación entre el peso seco después de la etapa de hinchamiento y el peso de la probeta antes de la etapa de hinchamiento.

El tiempo T2 se determina midiendo la relajación RMN de una probeta de dispersión de la base de injerto de la que se ha eliminado el agua y que se ha convertido en una película. Para esto, la probeta, por ejemplo, se seca al aire durante la noche, a 60 °C durante 3 h al vacío, y después se estudió a 80 °C, usando un aparato de medición adecuado, por ejemplo Bruker minispec. Solo es posible comparar las probetas estudiadas por el mismo método, ya que la relajación es muy dependiente de la temperatura.

El injerto a2) se obtiene mediante polimerización, basándose en a2),

a21) de 65 al 95 % en peso, preferentemente de 70 al 90 % en peso, más preferentemente de 75 al 85 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno,

a22) de 5 al 35 % en peso, preferentemente de 10 al 30 % en peso, especialmente preferentemente de 15 al 25 % en peso de acrilonitrilo, y

a23) de 0 al 30 % en peso, preferentemente de 0 al 20 % en peso, especialmente preferentemente de 0 al 15 % en peso, de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado adicional.

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos a21) son estireno y derivados de estireno tales como estirenos alquilados, especialmente, alquilestirenos C₁-C₈, en particular alfa-metilestireno, y mezclas de los mismos. Se da preferencia al uso de estireno.

- 5 Los ejemplos de comonómeros monoetilénicamente insaturados a23) son:
metacrilonitrilo, acrilonitrilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, y también ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico y ácido fumárico y sus anhídridos, tales como anhídrido maleico; monómeros funcionalizados con nitrógeno, tales como acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, vinilimidazol, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilcarbazol, vinilalanina, acrilamida; acrilatos de alquilo C₁-C₁₀, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo,
10 acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de *tert*-butilo, acrilato de etilhexilo, y los correspondientes metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀, y acrilato de hidroxietilo; met(acrilatos) aromáticos y aralifáticos, tales como acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxipropilo; maleimidas n-sustituídas, tales como N-metil-ciclohexilmaleimida, N-fenil-ciclohexilmaleimida y N-ciclohexilmaleimida; éteres insaturados, tales como vinil metil éter, y mezclas de estos monómeros.

Metacrilato y acrilatos de metilo, tal como acrilato de n-butilo, son especialmente adecuados. El metacrilato de metilo (MMA) es muy especialmente adecuado como monómero a23), una cantidad de hasta el 20 % en peso de MMA, basándose en a2), que es lo preferido.

20 El injerto a2) se puede preparar en las mismas condiciones que las usadas para la preparación de la base de injerto a1) y se puede preparar en una o más etapas de proceso. En el injerto en dos etapas, por ejemplo, es posible polimerizar el estireno y/o alfa-metilestireno solo, y después estireno y acrilonitrilo, en dos etapas secuenciales. Este injerto en dos etapas (primero estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una realización preferida. Otros detalles
25 relativos a la preparación de los polímeros de injerto A) se proporcionan en los documentos DE-OS 12 60 135 y 31 49 358.

De acuerdo con la invención (etapa iii)) la polimerización del injerto sobre la base de injerto se lleva a cabo ventajosamente a1) en emulsión acuosa. Se puede llevar a cabo en el mismo sistema utilizado para polimerizar la base de injerto, y se puede añadir más emulsionante e iniciador. Estos no tienen por qué ser idénticos a los emulsionantes y/o iniciadores utilizados para preparar la base de injerto a1). Por ejemplo, puede ser necesario utilizar un persulfato como iniciador para preparar la base de injerto a1) pero un sistema iniciador redox par polimerizar la envoltura de injerto a2). Por otra parte, lo que se ha dicho para la preparación de la base de injerto a1) es aplicable a la selección del emulsionante, iniciador y auxiliares de polimerización. La mezcla de monómeros se puede inyectar o se puede añadir a la mezcla de reacción todo de una vez, en porciones en más de una etapa o, preferentemente, de forma continua durante la polimerización.

Si se producen polímeros no de injerto a partir de los monómeros a21) y a22) durante el injerto de la base de injerto a1), las cantidades, que son generalmente menores al 10 % en peso de a2), se atribuyen al peso del componente A).

El componente B) es un polímero termoplástico y está presente en las novedosas composiciones de moldeo en una proporción de 20 al 95 % en peso, preferentemente de 30 al 90 % en peso y especialmente preferentemente de 40 al 85 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B), y, si están presentes, C), D), E) y F).

45 El componente B) se obtiene mediante polimerización, basándose en B),

b1) de 69 al 81 % en peso, preferentemente de 70 al 78 % en peso y especialmente preferentemente de 70 al 77 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático

50 b2) de 19 al 31 % en peso, preferentemente de 22 al 30 % en peso y especialmente preferentemente de 23 al 30 % en peso, de acrilonitrilo

55 b3) de 0 al 30 % en peso, preferentemente de 0 al 28 % en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros vinilaromáticos b1) adecuados son estireno y derivados de estireno como se ha descrito para el componente a12). Se da preferencia al uso de estireno y/o alfa-metilestireno.

60 En una realización preferida, el injerto a2) del polímero de injerto A) consiste esencialmente de, basándose en a2),

a21) de 75 al 85 % en peso de estireno y/o alfa-metilestireno

a22) de 15 al 25 % en peso de acrilonitrilo,

65 y el polímero termoplástico B) consiste esencialmente de, basándose en B),

- b1) de 70 al 78 % en peso de estireno, y
b2) de 22 al 30 % en peso de acrilonitrilo.

En una realización particular, el componente B) consiste de dos polímeros B') y B''). El polímero B') de la presente memoria corresponde al polímero B) anteriormente descrito, donde los monómeros vinilaromáticos b1') son solamente vinilaromáticos no alcoxilados. Se prefiere el estireno como monómero b1') en B').

El polímero B') memoria corresponde al polímero B) anteriormente descrito, donde los polímeros vinilaromáticos b1'') son solamente vinilaromáticos no alcoxilados. Se prefiere el alfa-metilestireno como monómero b1'') en B'').

El polímero B'') es preferentemente un copolímero de alfa-metilestireno-acrilonitrilo. Si el componente B) comprende dos componentes B') y B''), este consiste especialmente preferentemente en un copolímero de estireno-acrilonitrilo B') y un polímero de alfa-metilestireno-acrilonitrilo B'').

Si B) consiste de B') y B''), la relación B')/B'') es preferentemente de 99:1 a 1:99, preferentemente de 95:5 a 5:95.

El resto de monómeros b3) pueden ser los monómeros anteriormente mencionados para el componente a23). Los monómeros especialmente adecuados son metacrilato de metilo y N-alquil-arilmaleimidias y/o N-arilmaleimidias tales como N-fenilmaleimida.

Los polímeros B) que debido a sus componentes principales, estireno y acrilonitrilo, también se refieren generalmente como polímeros SAN son conocidos y, en algunos casos, también están comercialmente disponibles.

El componente B) tiene un número de viscosidad VN (determinado según la norma DIN 53 726 a 25 °C en una solución del componente B) al 0,5 % en peso en dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g, preferentemente de 52 a 110 ml/g y especialmente preferentemente de 55 a 105 ml/g. Se obtiene de manera conocida mediante polimerización a granel, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión, siendo preferidas la polimerización a granel y en solución. Los detalles de estos procesos se describen, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, p. 118 ff.

El componente C) es análogamente un polímero termoplástico y está presente en las novedosas composiciones de moldeo en una proporción de 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 40 en peso y especialmente preferentemente de 0 al 30 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B), y, si están presentes, C), D), E) y F). Si el componente C) está presente, su cantidad mínima comprendida es habitualmente un 0,1 % en peso.

El componente C) se obtiene mediante polimerización, basándose en C),

c1) de 69 al 81 % en peso, preferentemente de 71 al 78 % en peso y especialmente preferentemente de 72 al 77 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático,

c2) de 19 al 31 % en peso, preferentemente de 22 al 29 % en peso y especialmente preferentemente de 23 al 28 % en peso, de acrilonitrilo, y

c3) de 0 al 40 % en peso, preferentemente de 0 al 30 % en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros vinilaromáticos c1) adecuados son estireno y derivados de estireno como se ha descrito para el componente a12). El uso de estireno es preferido. El resto de monómeros c3) pueden ser los monómeros anteriormente mencionados para los componentes a23). Los monómeros especialmente adecuados son metacrilato de metilo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida.

El componente C) tiene un número de viscosidad VN de 50 a 120 ml/g, preferentemente de 52 a 110 ml/g y especialmente preferentemente de 55 a 105 ml/g. Se obtiene de manera conocida mediante polimerización a granel, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión, siendo preferidas la polimerización a granel y en solución. Los detalles de estos procesos se proporcionan, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, p. 118 ff.

Por tanto, los componentes B) y C) son polímeros de tipo SAN que incorporan comparativamente poco acrilonitrilo (no más del 31 % en peso). De acuerdo con la invención, la diferencia entre B) y C) es bien que los números de viscosidad VN de B) y C) difieren en al menos 5 unidades [ml/g] (en este caso, las masas molares medias M de B) y C) son diferentes entre sí), o en que el contenido en acrilonitrilo de B) y C) (monómeros b2) y c2), respectivamente) difieren en al menos 5 unidades [% en peso], o en ambas características anteriormente mencionadas, número de viscosidad VN y contenido en acrilonitrilo, difieren en al menos 5 unidades.

El componente D) es también un polímero termoplástico y está presente en las novedosas composiciones de moldeo en una proporción de 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 40 % en peso y en particular de 0 al 30 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B), y C), D), E) y F) si están presentes. Si el componente D) está presente, su cantidad mínima comprendida es habitualmente un 0,1 % en peso.

El componente D) se obtiene mediante polimerización, basándose en D),

d1) de 63 a menos del 69 % en peso, preferentemente de 64 al 68 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático,

d2) de 31 al 37 % en peso, preferentemente de 32 al 36 % en peso, de acrilonitrilo,

d3) de 0 al 40 % en peso, preferentemente de 0 al 30 % en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros vinilaromáticos d1) adecuados son estireno y derivados de estireno como se ha descrito para el componente a12). Se da preferencia al uso de estireno y/o alfa-metilestireno, especialmente estireno. El resto de monómeros d3) pueden ser los monómeros anteriormente mencionados para el componente a23). Los monómeros especialmente adecuados son metacrilato de metilo, anhídrido maleico, N-fenilmaleimida y otras maleimidas N-sustituidas.

Por lo tanto, el componente D), como los componentes B) y C), es un polímero SAN, pero difiere de B) y C) por su bajo contenido de monómeros vinilaromáticos d1) y un mayor contenido de acrilonitrilo d2) (más del 31 % en peso).

El componente D) tiene generalmente un número de viscosidad VN de 55 a 110 ml/g, preferentemente de 56 a 105 ml/g y especialmente preferentemente de 58 a 103 ml/g. El componente D) se obtiene de manera conocida mediante polimerización a granel, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión. Los detalles de estos procesos se describen, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Munich 1969, p. 118 ff.

El componente E) es también un polímero termoplástico y está presente en las novedosas composiciones de moldeo en una proporción de 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 40 % en peso y especialmente preferentemente de 0 al 30 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B), y C), D), E) y F) si están presentes. Si el componente E) está presente, su cantidad mínima comprendida es habitualmente un 0,1 % en peso.

El componente E) se obtiene mediante polimerización, basándose en E),

e1) de 4 al 96 % en peso, preferentemente de 8 al 92 % en peso y especialmente preferentemente de 10 al 90 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático,

e2) de 4 al 96 % en peso, preferentemente de 8 al 92 % en peso y especialmente preferentemente de 10 al 90 % en peso, de al menos un monómero seleccionado entre la clase que consiste en anhídrido maleico, maleimidas, acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ y metacrilatos de alquilo C₁-C₂₀,

e3) de 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 40 % en peso y especialmente preferentemente de 0 al 30 % en peso de acrilonitrilo.

Los monómeros vinilaromáticos e1) adecuados son estireno y derivados de estireno como se ha descrito para a12). Se da preferencia al uso de estireno y/o alfa-metilestireno. Entre los metacrilatos de alquilo C₁-C₂₀ (uno de los monómeros e2)), se da preferencia al metacrilato de metilo MMA. Los componentes E) especialmente preferidos son los copolímeros de estireno y anhídrido maleico, o de estireno y maleimidas, o de estireno, maleimidas y MMA o de estireno, maleimidas y acrilonitrilo, o de estireno, maleimidas, MMA y acrilonitrilo.

De acuerdo con la invención, los monómeros e1) a e3) se seleccionan de forma que el polímero E) difiere de los polímeros B) y, si también están presentes en las composiciones de moldeo, C) y D). Los polímeros E) pueden servir para aumentar la resistencia térmica de las composiciones de moldeo termoplásticas.

El componente E) tiene generalmente un número de viscosidad VN de 50 a 120 ml/g, preferentemente de 55 al 110 ml/g. El componente E) se obtiene de manera conocida mediante polimerización a granel, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión. Los detalles de estos procesos se describen, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, Vol. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag Munich, 1969, p. 118 ff.

El componente F) consiste en aditivos que están presentes en las novedosas composiciones de moldeo termoplásticas en una proporción de 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 45 % en peso y especialmente preferentemente de 0 al 30 % en peso, basándose en el total de los componentes A) y B), y C), D), E) y F) si están presentes. Si el componente F) está presente, su cantidad mínima comprendida es habitualmente un 0,1 % en peso.

El componente F) incluye lubricantes, o agentes de liberación del molde, ceras, pigmentos, colorantes, pirorretardantes, antioxidantes, estabilizantes para contrarrestar la acción de la luz, cargas fibrosas y pulverulentas, agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, antiestáticos y otros aditivos, o mezclas de los mismos.

5 Los ejemplos de lubricantes y agentes de liberación del molde adecuados son ácidos esteáricos, alcohol estearílico, ésteres o amidas de ácido esteárico, aceites de silicona, ceras de montana y lubricantes que contienen polietileno y polipropileno.

10 Los ejemplos de pigmentos son óxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramar, óxidos de hierro y negro de carbón, y la totalidad de la clase de pigmentos orgánicos.

15 Para los fines de la invención, los colorantes son todos los colorantes que se pueden usar para la coloración transparente, semitransparente o no transparente de los polímeros, en particular de aquellos que son adecuados para la coloración de copolímeros de estireno. Los colorantes de ese tipo son conocidos del experto en la técnica.

Los ejemplos de pirorretardantes habituales son los compuestos que contienen halógeno o fósforo conocidos del experto en la materia, hidróxido de magnesio y otros compuestos habituales o mezclas de los mismos. El fósforo rojo es también adecuado.

20 Preferentemente, la composición de la invención no contiene pirorretardantes adicionales.

Los antioxidantes especialmente adecuados son los antioxidantes fenólicos impedidos mononucleares o polinucleares, que pueden estar sustituidos de varias formas y también unidos con puentes de sustituyentes. Estos incluyen no solamente compuestos monoméricos, también los oligoméricos, que se pueden acumular desde más de una unidad fundamental de fenol. Las hidroquinonas y los compuestos sustituidos que sean análogos de hidroquinonas también son adecuadas, así como los antioxidantes que contienen tocoferoles y sus derivados. También se pueden usar mezclas de diferentes antioxidantes. En principio, es posible usar cualquier compuesto que esté comercialmente disponible o sea adecuado para los copolímeros de estireno, tales como Topanol® o Irganox®.

30 Junto con los antioxidantes fenólicos mencionados como ejemplos anteriormente, es posible usar coestabilizadores, en particular coestabilizadores de fósforo o azufre. Estos coestabilizadores que contienen fósforo o azufre son conocidos del experto en la técnica y están comercialmente disponibles.

35 Los ejemplos de estabilizadores adecuados para contrarrestar la acción de la luz son varios resorcinolos sustituidos, salicilatos, benzotriazoles, benzofenonas y HALS (estabilizadores de luz de amina impedida), comercialmente disponibles, por ejemplo, como Tinuvin®.

40 Los ejemplos de cargas fibrosas y/o en forma de partículas son fibras de carbono o fibras de vidrio en forma de tejidos de vidrio, mantas de vidrio o fibra de vidrio en ovillo, vidrio triturado o perlas de vidrio, y wollastonita, especialmente preferentemente fibras de vidrio. Si se usan fibras de vidrio, estas se pueden proporcionar con un tamaño y un agente de acoplamiento para mejor compatibilidad con los componentes de la mezcla. Las fibras de vidrio se pueden incorporar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como en la forma de hebras continuas (ovillos).

45 Dichas cargas en forma de partículas son negro de carbón, ácido silícico amorfo, carbonato de magnesio (tiza) [sic], cuarzo en polvo, mica, mica [sic], bentonitas, talco, feldespato o, en particular, silicatos de calcio, tales como wollastonita, y caolín.

50 Los ejemplos de antiestáticos adecuados son derivados de amina, tales como N,N-bis(hidroxialquil)alquilaminas o alquilenaminas, ésteres de polietilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, y monoestearatos y diestearatos de glicerol, y mezclas de los mismos.

Los aditivos individuales se utilizan en las cantidades habituales en cada caso, y por tanto, no son necesarios más detalles acerca de este punto.

55 La composición de acuerdo con la invención puede comprender además un componente G) que es al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliéster carbonatos, y poliamidas. Los polímeros G) preferidos son policarbonatos y poliamidas, en particular policarbonato.

60 Los policarbonatos adecuados y, respectivamente, carbonatos de poliéster pueden ser lineales o ramificados. Los productos ramificados se obtienen preferentemente mediante la incorporación de 0,05 al 2,0 % en moles, basándose en la totalidad de los difenoles usados, de compuestos cuya funcionalidad es tres o más, por ejemplo, los que tienen tres o más grupos OH fenólicos. Los policarbonatos y poliésteres de carbonato pueden comprender halógeno unido al sistema aromático, preferentemente bromo y/o cloro. Sin embargo, preferentemente están exentos de halógenos. Sus pesos moleculares promedio (M_w , promedio en peso; determinados, por ejemplo, mediante ultracentrifugación o medición de la luz dispersada) son de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000.

65

Los poliésteres termoplásticos adecuados son preferentemente poli(tereftalatos de alquilenos), es decir, productos de reacción compuestos de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo, ésteres dimetilicos o anhídridos) y de dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, y mezclas de estos productos de reacción. Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos se pueden preparar a partir de ácidos tereftálicos (o a partir de sus derivados reactivos) y a partir de dioles cicloalifáticos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, por métodos conocidos (véase *Kunststoff-Handbuch* [Plastics Handbook], volumen VIII. pp. 695 et seq., Carl Hanser Verlag, Múnich 1973). En los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos, de 80 al 100 % en moles, preferentemente de 90 al 100 % en moles, de los radicales ácido dicarboxílico son radicales de ácido tereftálico, y de 80 al 100, preferentemente de 90 al 100 % en moles, de los radicales diol son radicales etilenglicol y/o radicales 1,4-butanodiol.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) pueden comprender (véase, por ejemplo, el documento DE 2.407.647, DE 2 407 776, y también DE 2715932) de 0 al 20 % en moles de radicales y otros dioles alifáticos que tienen de 3 al 12 átomos de carbono, o de dioles cicloalifáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, junto con los radicales etilenglicol y, respectivamente, radicales 1,4-butanodiol. Los poli(tereftalatos de alquilenos) pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes trihidratados o tetrahidratados de ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos, describiéndose estos en los documentos DE 1.900.270 y US 3.692.744.

Los agentes de ramificación especialmente preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Es aconsejable no utilizar más del 1 % en moles del agente de ramificación, basándose en el componente de ácido. Se da preferencia a los poli(tereftalatos de alquilenos) que se han preparado exclusivamente a partir de ácido tereftálico y a partir de sus derivados reactivos (por ejemplo, sus dialquil ésteres) y a partir de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y a mezclas de estos poli(tereftalatos de alquilenos). Otros poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos son copoliésteres que se han preparado a partir de al menos dos de los componentes de alcohol anteriormente mencionados: los copoliésteres especialmente preferidos son poli(tereftalatos de etilenglicol 1,4-butanodiol).

Las poliamidas adecuadas son homopoliamidas conocidas, copoliamidas, y mezclas de estas poliamidas. Estas pueden ser poliamidas semicristalinas y/o poliamidas amorfas.

Las poliamidas semicristalinas que se pueden usar son nailon-6, nailon-6,6, y mezclas, y los correspondientes polímeros compuestos de estos componentes. Es también posible usar poliamidas semicristalinas cuyo componente de ácido está totalmente compuesto, o en cierta medida, de ácido tereftálico y/o de ácido isoftálico y/o de ácido subérico y/o de ácido sebáico y/o de ácido azelaico y/o de ácido adipico y/o de ácido ciclohexanodicarboxílico, y cuyo componente de diamina está totalmente compuesto, o en cierta medida, de m-xililendiamina y/o p-xililendiamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforonadiamina, y cuya constitución es conocida. También se deben mencionar las poliamidas que se han preparado totalmente o en cierta medida a partir de lactamas que tienen de 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, si es adecuado, con el uso paralelo de uno o más de los componentes de partida anteriormente mencionados.

Las poliamidas amorfas que se pueden usar son productos conocidos que se obtienen mediante la policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m-xililendiamina y/o p-xililendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3-aminometil,3,5,5-trimetilciclohexil-amina, 2,5-bis(aminometil)norbornano y/o 2,6-bis(aminometil)norbornano, y/o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos, tales como ácido oxálico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptanodicarboxílico, ácido 2,2,4-trimetiladipico y/o ácido 2,4,4-trimetiladipico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Otros copolímeros adecuados son los que se pueden obtener mediante policondensación de una pluralidad de monómeros, y también copolímeros preparados usando la adición de ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido ϵ -aminocaproico, ácido ω -aminoundecanoico, o ácido ω -aminoláurico, o lactamas de los mismos. Las poliamidas amorfas especialmente adecuadas son las poliamidas preparadas a partir de ácido isoftálico, y a partir de hexametildiamina y de otras diaminas, tales como 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isoforonadiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2,5-bis(aminometil)norbornano y/o 2,6-bis(aminometil)norbornano; 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 lauro lactama; o a partir de ácido tereftálico y a partir de la mezcla de isómeros compuesta de 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

Si también se utiliza al menos un polímero G) seleccionado entre el grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliéster carbonatos, y poliamidas, en la composición de moldeo de la invención, la cantidad de polímero G) es de 0 al 75 % en peso, preferentemente de 0 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de moldeo, donde la totalidad de los componentes A) a G) proporcionan exactamente el 100 % en peso. Si el componente G) está presente, su cantidad mínima comprendida es habitualmente un 0,1 % en peso.

Las composiciones de moldeo preferidas de acuerdo con la invención comprenden o consisten en los componentes A), B) y, si están presentes C) a F) en las siguientes cantidades, basado en el peso total de la composición de moldeo:

- A) 10 al 70 % en peso;
- B) 30 al 90 % en peso;
- C) 0 al 40 % en peso
- D) 0 al 40 % en peso
- E) 0 al 40 % en peso
- F) 0 al 45 % en peso

5

donde la totalidad de los componentes A) a F) proporcionan exactamente el 100 % en peso.

- 10 En las composiciones de moldeo especialmente preferidas de acuerdo con la invención comprenden o consisten en los componentes A), B) y, si están presentes C) a F) en las siguientes cantidades, basado en el peso total de la composición de moldeo:

- A) 15 al 60 % en peso;
- B) 40 al 85 % en peso;
- C) 0 al 40 % en peso
- D) 0 al 30 % en peso
- E) 0 al 30 % en peso
- F) 0 al 30 % en peso

15

20

donde la totalidad de los componentes A) a F) proporcionan exactamente el 100 % en peso.

Las composiciones de moldeo muy especialmente preferidas son composiciones de moldeo de acuerdo con la invención que comprenden o consisten en los componentes A), B) y, si está presentes F).

25

Las composiciones de moldeo adicionalmente preferidas son composiciones de moldeo de acuerdo con la invención que comprenden o consisten en los componentes A), B) y, si es adecuado, F) y/o G).

Los detalles relativos a la preparación de las composiciones de moldeo termoplásticas son los siguientes:

30

Los polímeros de injerto que tienen una distribución del tamaño de partícula bimodal se preparan de acuerdo con el proceso inventivo mediante polimerización en emulsión y aglomeración (parcial) de las partículas de polímero como se ha descrito anteriormente para el componente A). La dispersión del polímero de injerto A) resultante bien se puede mezclar directamente con los componentes B) a F) y, si es adecuado G), o trabajarse antes de esto. El último procedimiento es el preferido.

35

La dispersión del polímero de injerto A) se elabora de una manera conocida por sí misma. El polímero de injerto A) habitualmente se precipita en primer lugar desde la dispersión, por ejemplo, mediante adición de ácidos (tales como ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) o soluciones de sal (tales como cloruro de calcio, sulfato de magnesio, o alúmina) que pueden conseguir la precipitación, o incluso mediante congelación (crioagulación). La fase acuosa se puede eliminar de la forma habitual, por ejemplo cribado, filtración, decantación o centrifugación. Esta eliminación preliminar el agua de dispersión proporciona polímeros de injerto A) que se humedecen con agua y tienen un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, basado en A), donde el agua residual puede, por ejemplo, bien estar adherida externamente al polímero de injerto o bien estar encerrada dentro del mismo.

40

Después de esto, el polímero de injerto puede, si se requiere, secarse de una forma conocida, por ejemplo, mediante aire caliente o usando un secador neumático. Es también posible elaborar la dispersión mediante secado por pulverización.

45

De acuerdo con la invención, los polímeros de injerto A) se mezclan un aparato de mezclado con el polímero B) y el resto de componentes C), D), E), F) y/o G), si están presentes, proporcionando una mezcla de polímero prácticamente fundida.

50

"Prácticamente fundida" significa que la mezcla de polímero puede contener, además de la fracción fundida (reblandecida) predominante, una determinada proporción de constituyentes sólidos, por ejemplo, cargas y materiales de refuerzo no fundidos, tales como fibras de vidrio, escamas de metal o incluso pigmentos no fundidos, colorantes, etc. "Fundido" significa que la mezcla de polímero fluye al menos en cierta medida, es decir, que está reblandecida al menos en la medida de tener propiedades plásticas.

55

Los aparatos de mezclado usados son los conocidos del experto en la técnica. Los componentes A) y B) y C), D), E), F) y G) si están presentes se pueden mezclar, por ejemplo, mediante extrusión, amasado o laminado conjunto, donde los componentes A) a G) se han aislado previamente en caso necesario de la solución resultante de la polimerización o de la dispersión acuosa.

60

Si uno o más componentes se incorporan en la forma de una dispersión acuosa o de una solución acuosa o no acuosa, el agua o el disolvente se elimina del aparato de mezclado, preferentemente una extrusora, mediante una unidad de desvolatilización.

65

Los ejemplos de aparatos de mezclado para los procesos novedosos son mezcladores internos termostatizados que funcionan de forma discontinua con o sin brazos, amasadores de funcionamiento continuo, tales como mezcladores internos continuos, componedores de tornillo que tienen tornillos axialmente oscilantes, mezcladores Banbury, y también extrusoras, molinos de rodillos, rodillos de mezclado donde los rodillos están calentados y calandrados.

5 Se da preferencia al uso de una extrusora como aparato de mezclado. Las extrusoras de tornillo simple o doble, por ejemplo, son especialmente adecuadas para extrudir el fundido. Se prefiere una extrusora de tornillo doble.

10 En muchos casos, la energía mecánica introducida por el aparato de mezclado durante el proceso de mezclado es suficiente para conseguir el fundido de la mezcla y, por tanto, no es necesario calentar el aparato de mezclado. Por otra parte, el aparato de mezclado está generalmente calentado. La temperatura depende de las propiedades físicas y químicas de los componentes A) y B), y C), D), E), F) y G) si están presentes, y deberá seleccionarse de forma que se produzca una mezcla de polímero prácticamente fundida. Para evitar la degradación térmica de la mezcla de polímero, por otra parte, la temperatura no deberá ser excesiva. La energía mecánica introducida, sin embargo, puede ser incluso suficiente para necesitar el enfriamiento real del aparato de mezclado. El aparato de mezclado funciona habitualmente de 150 a 300 °C, preferentemente de 180 al 300 °C.

20 En una realización preferida, el polímero de injerto A) se mezcla con el polímero B) y el resto de componentes C), D), E), F) y/o G), si están presentes, en una extrusora, la dispersión del polímero de injerto A) que se dosifica al interior de la extrusora sin eliminar previamente el agua de dispersión. El agua se elimina habitualmente en la totalidad de la longitud de la extrusora mediante sistemas de ventilación adecuados. Los ejemplos de sistemas de ventilación son venteos proporcionados con tornillo de retención (que evitan la salida de la mezcla de polímero).

25 En otra realización que es también preferida, el polímero de injerto A) se mezcla con el polímero B) y el resto de componentes C), D), E), F) y/o G), si están presentes, en una extrusora, el polímero de injerto A) que se ha separado previamente del agua de dispersión. Esta eliminación anterior el agua de dispersión proporciona polímeros de injerto A) que se han humedecido con agua y tienen un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, basado en A), donde el agua residual puede, por ejemplo, bien estar adherida externamente al polímero de injerto o bien estar encerrada en su interior. El agua residual que está presente puede, como se ha descrito anteriormente, eliminarse como vapor mediante los sistemas de ventilación de la extrusora.

En una realización especialmente preferida, sin embargo, el agua residual de la extrusora no se elimina en exclusiva en forma de vapor; en su lugar, parte del agua residual se elimina mecánicamente de la extrusora y abandona la extrusora en la fase líquida. Este proceso se describe con más detalle más adelante:

35 Para este proceso, el polímero de injerto se separa de antemano del agua de dispersión, por ejemplo mediante cribado, prensado, filtración, decantación, sedimentación o centrifugación, o mediante un secado que implica calor en cierta forma. El polímero de injerto del que se ha eliminado el agua al menos parcialmente de esta forma y que contiene hasta el 60 % en peso de agua residual se dosifica a la extrusora.

40 El material dosificado a la misma se transporta mediante el tornillo contra un elemento retardante que actúa como obstáculo y está generalmente situado al final de una "sección de exprimido". Esta zona de flujo restringido acumula presión que empuja ("exprime") es agua fuera del polímero de injerto. Se pueden acumular diferentes presiones, dependiendo del comportamiento reológico del caucho, variando la disposición de los elementos del tornillo, los elementos amasadores u otros elementos retardantes. En principio, es adecuado cualquier elemento comercialmente disponible que sirva para acumular presión en el aparato.

50 Los ejemplos de los posibles elementos retardantes son elementos del tornillo que se encuentran sobre el transportador, elementos de tornillo de paso de rosca opuesto a la dirección de transporte, incluidos elementos del tornillo que tienen roscas de transporte con paso de rosca grande (paso de rosca más grande que el diámetro del tornillo) opuesta a la dirección de transporte (denominados elementos LGS), bloques de amasado que tienen discos de amasado no transportadores de diferentes anchuras, bloques de amasado que tienen paso de rosca de transporte inverso, bloques de amasado que tienen paso de rosca de transporte, discos de barril, discos excéntricos y bloques configurados a partir de los mismos, discos retardantes neutros (deflectores), restrictores mecánicamente ajustables (cilindro deslizante, restrictores radiales, restrictores centrales).

55 Se pueden combinar dos o más elementos retardantes entre sí. El efecto retardante de la zona de flujo restringido también se puede adaptar al respectivo caucho de injerto ajustando la longitud y la intensidad de los elementos retardantes individuales.

60 En la sección de exprimido descrita, los elementos de tornillo situados antes de la zona de flujo restringido (antes del primer elemento retardante) están generalmente contruidos en forma de tornillos transportadores convencionales. En una realización preferida, se hace uso de tornillos transportadores cuyo paso de rosca aumenta en dirección a la zona de flujo restringido, especialmente se vuelve más pronunciado. Este diseño consigue una acumulación de presión relativamente baja y se denomina sección de transición, que puede ser ventajosa para la eliminación del agua de algunos cauchos.

En otra realización preferida, la presión se acumula sin una sección de transición anterior, es decir, inmediatamente antes y/o en la zona de flujo restringido (especialmente en tornillos transportadores que tienen un paso de rosca constante en la sección de exprimido).

- 5 En la sección de exprimido, es preferible que todos los parámetros de diseño y los parámetros de funcionamiento de la extrusora estén equilibrados de forma que, aunque el material elastomérico se transporte y comprima a la velocidad de rotación seleccionada del tornillo, este no se plastifica ni se funde, o lo hace solo en cierta medida, y no se funde completamente.

- 10 La sección de exprimido de la extrusora contiene preferentemente, para acumular presión, elementos de tornillo de paso de rosca opuesto a la dirección de transporte y/o bloques de amasado adecuados.

El agua exprimida del polímero de injerto en la sección de exprimido deja la extrusora en la fase líquida y no en forma de vapor. En una realización menos preferida, hasta 20 % en peso del agua eliminada en esta sección sale en forma de vapor.

- 15 La sección de exprimido está provista de uno o más orificios de eliminación del agua, que normalmente están bajo presión atmosférica. "Bajo presión atmosférica" significa que el agua sale de los orificios de eliminación del agua bajo presión atmosférica. Los orificios de eliminación de agua están preferentemente situados en la parte superior de la extrusora, pero también son posibles disposiciones que son laterales o están invertidos. Los orificios de eliminación del agua están más preferentemente proporcionados mediante un aparato que evita la salida del polímero de injerto A) que se está transportando. Los tornillos de retención son especialmente preferidos para este fin.

- 25 Los orificios de eliminación de agua están diseñados de una manera conocida por sí misma. Es preferible utilizar orificios de eliminación del agua cuyas dimensiones se seleccionen de forma que no puedan quedar bloqueados por el contenido de la extrusora. Los recortes o agujeros en el cilindro de la extrusora son especialmente preferentemente utilizados como orificios de eliminación del agua.

- 30 En una realización especialmente preferida, los orificios de eliminación del agua no son carcassas Seiher ni componentes similares de bloqueo rápido, como tamices. Como se ha descrito en lo que antecede, las carcassas Seiher son, de hecho, susceptibles a los bloqueos.

- 35 El orificio de eliminación del agua asociado con los elementos retardantes está situado a una distancia de al menos un diámetro de tornillo D_{tornillo} , preferentemente a de 1 a 4 D_{tornillo} , y muy especialmente preferentemente de 1 a 2 D_{tornillo} , corriente arriba del elemento retardante o, en el caso de tener más de un elemento retardantes, corriente arriba del primer elemento retardante. Para los fines de la invención, la distancia es la longitud del camino recorrido desde la mitad del orificio de eliminación del agua hasta el comienzo del primer elemento retardante.

- 40 La distancia entre los elementos retardantes y el orificio de eliminación del agua garantiza que el orificio de eliminación del agua no esté situado en la zona de la extrusora donde la presión del polímero transportado contra los elementos retardantes sea muy alta (presión máxima). El sellado de los orificios para evitar la salida del polímero requiere por tanto, generalmente solo aparatos técnicamente simples, tales como tornillos de retención.

- 45 La temperatura del agua extraída es generalmente de 20 a 95 °C y preferentemente de 25 a 70 °C, medida en el orificio de descarga. En la primera sección de exprimido, dependiendo del componente elastomérico y del agua residual inicialmente presente, de 10 al 90 % en peso, preferentemente de 20 al 80 % en peso, del agua residual inicialmente presente se suele eliminar.

- 50 En una realización preferida, la extrusora no se calienta en las secciones de alimentación y las secciones de exprimido. En una realización, la extrusora se enfría en estas secciones particulares.

El polímero de injerto A) parcialmente deshidratado se transporta a través de las zonas de flujo restringido y pasa a la siguiente sección de la extrusora.

- 55 En una realización que es preferida para preparar algunos materiales termoplásticos modificados para impacto, una segunda sección de exprimido sigue a la primera sección de exprimido que se acaba de describir, y de nuevo consiste en una sección de transporte y una zona de flujo restringido que actúa como obstrucción. Los mismos detalles de la primera sección de exprimido se aplican prácticamente a la segunda sección de exprimido, especialmente en lo que respecta a la distancia entre el orificio de eliminación del agua desde la zona de flujo restringido corriente abajo.

- 60 El agua que se exprime generalmente abandona la extrusora a través de todos los orificios de eliminación del agua que están presentes. Dependiendo de las propiedades del componente elastomérico y de su contenido en agua residual, es también posible, sin embargo, que el agua que se ha exprimido se descargue solamente a partir de solo uno o unos pocos de los orificios de eliminación del agua disponibles, y el resto de orificios de eliminación del agua

queden "secos", especialmente sin extraer o prácticamente no extraer agua. Esto no ha mostrado ser desventajoso en absoluto.

5 Puede eliminarse mecánicamente por expulsión a presión (exprimido) puede eliminarse mecánicamente por expulsión a presión (exprimido) puede eliminarse en forma de vapor de la forma habitual por los sistemas de venteo de la extrusora.

10 Esto es preferentemente si al menos un 30 % en peso del agua residual (que, por ejemplo, puede estar adherida externamente al polímero de injerto A) y/o estar encerrada en su interior) se exprime en la extrusora en forma de agua líquida. Del 30 al 90 % en peso del agua residual se elimina generalmente en forma líquida mediante exprimido, y de 10 al 70 % en peso como vapor por los sistemas de venteo.

15 Si se usa una extrusora como aparato de mezclado de los componentes A) y B), y, si están presentes, C), D), E), F) y G), las diferentes secciones de la extrusora pueden, como se sabe generalmente, estar individualmente enfriadas o calentadas, de manera que se configure un perfil de temperatura ideal a lo largo del eje del tornillo. El experto en la técnica también está familiarizada con el hecho de que las secciones individuales de la extrusora pueden tener generalmente diferentes longitudes.

20 Las temperaturas y longitudes a seleccionar para las secciones individuales en un caso particular difieren dependiendo de las propiedades químicas y físicas de los componentes A) y B), y, si están presentes C), D), E), F) y G) así como sus relaciones de mezclado. Esto se aplica también a la velocidad de rotación del tornillo, que puede variar en un amplio intervalo. Las velocidades de rotación de los tornillos de la extrusora en el intervalo de 100 a 350 por minuto (rpm) se pueden mencionar simplemente como ejemplos.

25 De acuerdo con la invención, la mezcla polimérica prácticamente fundida preparada en el aparato de mezclado a partir de los componentes A) y B), y, si están presentes, C), D), E), F) y G) se sometieron a un rápido enfriamiento.

30 El enfriamiento rápido se lleva a cabo usualmente poniendo la mezcla polimérica prácticamente fundida (a la que se proporciona la expresión abreviada "polímero fundido" a continuación) en contacto con un medio o superficie fría.

35 "Frío" se considera aquí que implica una temperatura que está lo suficientemente por debajo de la del polímero fundido para enfriarse rápidamente cuando se realiza el contacto. "Frío" por tanto no significa siempre enfriado. Por ejemplo, un polímero fundido a 200 °C puede someterse a un rápido enfriamiento por agua que se había calentado previamente a, por ejemplo, de 30 a 90 °C. El factor decisivo es que la diferencia entre la temperatura de fusión del polímero y la temperatura del medio o superficie fría basta para un rápido enfriamiento del fundido.

El polímero fundido se enfría de forma preferente rápidamente en agua utilizando un medio frío. Los medios de este tipo pueden ser gases o líquidos.

40 Los ejemplos de medios gaseosos fríos (denominados gases de enfriamiento a continuación) son aire enfriado o sin enfriar o, particularmente para los polímeros fundidos que se oxidan fácilmente, gases tales como dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles. Se usa preferentemente aire o nitrógeno como gas de enfriamiento. El gas de enfriamiento se sopla generalmente sobre el polímero fundido que sale del aparato de mezclado.

45 Los medios líquidos fríos (denominados a continuación "líquidos de enfriamiento") pueden ser líquidos de enfriamiento orgánicos o inorgánicos. Los ejemplos de líquidos de enfriamiento orgánicos adecuados son los aceites y otros materiales orgánicos líquidos con un punto de ebullición alto que no interactúan química o físicamente (por ejemplo, hinchamiento, ataque de disolvente, etc.) con el polímero fundido que se va a enfriar, especialmente son química y físicamente inertes al polímero fundido.

50 Se da preferencia al uso de líquidos de enfriamiento inorgánicos, en particular soluciones acuosas y agua. Se da preferencia particular al agua, que se puede usar enfriada (punto de congelación a temperatura ambiente), sin enfriar o calentada (temperatura ambiente hasta punto de ebullición).

55 El líquido de enfriamiento se pulveriza generalmente sobre el polímero fundido a la salida; o el polímero fundido sale del aparato de mezclado directamente a un baño del líquido de enfriamiento. Es también posible aplicar el líquido de enfriamiento al polímero fundido que sale en forma de un chorro amplio de líquido (por inundación).

60 Pulverizar el polímero fundido con líquido de enfriamiento es particularmente ventajoso cuando el aparato de mezclado utilizado es uno que produce el amasado (por ejemplo, molinos de rodillo, rodillos de mezcla y calandrados). El polímero fundido que se descarga en forma de película solidifica o se pulveriza con un líquido de enfriamiento, para proporcionar el amasado.

65 El polímero fundido se descarga de forma particularmente preferible directamente desde el aparato de mezclado a un baño del líquido de enfriamiento, de forma muy particularmente preferible al interior de un baño de agua.

Es también posible, y en algunos casos preferible, que el polímero fundido que se descarga desde el aparato de mezclado se enfríe en primer lugar solo de forma ligera poniendo en contacto con un gas de enfriamiento, por ejemplo, soplando sobre el mismo aire caliente o nitrógeno gas. Este solidifica solo la superficie externa del fundido, pero el interior del polímero permanece fundido. A continuación se lleva a cabo el enfriamiento rápido real poniendo el fundido, previamente solidificado en la superficie, en contacto con un líquido de enfriamiento, por ejemplo, agua, después de lo cual, el interior del fundido también se endurece.

Los extrudidos del polímero fundido que se descargan desde el cabezal de la matriz de la extrusora pueden, por ejemplo, solidificarse inicialmente de forma superficial soplando aire sobre ellos y a continuación llevarse a un baño de agua, donde tiene lugar el enfriamiento rápido real.

El polímero fundido que se ha endurecido mediante el enfriamiento rápido puede procesarse adicionalmente de una manera conocida por las personas expertas en la materia. El polímero solidificado se dilacera generalmente mediante molienda, troceado, granulación u otros procesos.

En una realización especialmente preferida, el enfriamiento rápido y el dilacerado se llevan a cabo mediante el proceso de granulación bajo el agua. En la granulación bajo el agua, el polímero fundido se descarga del aparato de mezclado mediante una placa de troquel en la que los orificios (boquillas) son preferentemente redondos y se disponen en forma de círculo. La placa de troquel se localiza bajo el agua o se pulveriza con agua, y esto se puede llevar a cabo con un gas inerte. Inmediatamente detrás de la placa de troquel sobre su lado externo hay aparatos de corte, preferentemente con cuchillas rotatorias, que separan el polímero según se descarga. El polímero se separa por tanto mediante cuchillas rotatorias y se enfría rápidamente en agua, solidificando generalmente para dar granos de tipo perla, redondeados en alguna extensión.

Las disposiciones de los orificios que tienen otras formas diferentes de la circular y las formas de los orificios que son diferentes a las redondeadas se encuentran, sin embargo, comúnmente en la placa de troquel.

En otra realización, se usa un proceso denominado granulación de extrudidos bajo el agua. Para esto, el fundido se descarga como extrudido desde una placa de troquel y se humedece inmediatamente y se enfría rápidamente mediante una corriente de agua, y a continuación se introduce, a través de un plano inclinado, en un baño de agua, y se granula tras el enfriamiento.

En una realización muy particularmente preferida, se usa una extrusora como aparato de mezclado para los componentes A) y B), y, si están presentes, C), D), E) y F), con la granulación bajo el agua que aquí se acaba de describir. El orificio de descarga de la extrusora en esta realización es por tanto una placa de troquel localizada bajo el agua (o pulverizada con agua) y que tiene un aparato de corte, en particular cuchillas rotatorias.

Se da preferencia por tanto a las composiciones de moldeo termoplásticas que comprenden los componentes A) y B) descritos anteriormente y, si están presentes, C), D), E), F) y G), que se obtiene mediante

- 1) preparación de los polímeros de injerto A) mediante polimerización en emulsión como se ha descrito anteriormente para dar un polímero A) que se humedece con agua y contiene hasta un 60 % en peso, basado en A), de agua residual,
- 2) mezclado del polímero de injerto A), que está humedecido con agua, con el resto de componentes B) a F) en una extrusora para dar una mezcla polimérica prácticamente fundida y eliminar por presión al menos un 30 % en peso del agua residual del polímero de injerto húmedo A) como agua líquida, por acumulación presión en la extrusora,
- 3) enfriar rápidamente la mezcla polimérica prácticamente fundida mediante el proceso de granulación bajo el agua.

Las novedosas composiciones de moldeo termoplásticas pueden procesarse mediante los métodos de procesamiento termoplástico conocidos, por ejemplo mediante extrusión, moldeo por inyección, calandrado, molde por soplado, moldeo por compresión o sinterización.

La invención proporciona también el uso de las composiciones de moldeo descritas para la producción de molduras, tales como láminas o productos semiacabados, hojas, fibras, o espumas, y también las molduras correspondientes, tales como láminas o productos semiacabados, hojas, fibras, o espumas.

Se ha descubierto de forma sorprendente que las novedosas composiciones de moldeo tienen una buena capacidad ignífuga incluso sin la adición de los pirorretardantes usuales. Además, tienen buenas propiedades mecánicas, en particular una buena tenacidad y también una buena tenacidad a baja temperatura y una relación equilibrada de tenacidad y rigidez. La temperatura de transición vítrea del caucho queda mejorada. Las composiciones tienen poco color intrínseco (Índice de amarilleamiento $YI < 25$) y solo una tendencia baja a amarillear, y muestra solo un bajo amarilleamiento, incluso tras un envejecimiento térmico prolongado o como resultado de un procesamiento en caliente. Las composiciones de moldeo cuando se colorean, por otra parte, tienen una buena intensidad del color (dispersión de luz baja, con valores de dispersión $< 4,9$).

Ejemplos

Mediciones

5 Índice de hinchamiento de la base de injerto: se preparó una película a partir de la dispersión de la base de injerto, evaporando el agua. 0,2 g de esta película se mezclaron con 50 g de tolueno, y después de 24 horas, el tolueno se retiró con succión de la probeta hinchada, se pesó la probeta. Se repitió la pesada tras haber secado la probeta durante 16 horas al vacío a 110 GRADOS C.

10 Tamaños de partículas del látex de caucho

El tamaño de partículas promedio d proporcionado es el tamaño de partículas promedio en peso, como se determina con una ultracentrífuga analítica por el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) pp. 782-796. La medición de la ultracentrífuga proporciona la distribución de masa integral del diámetro de partículas de una probeta. A partir de esto es posible deducir qué porcentaje en peso de las partículas tiene un diámetro que es igual o menor que un tamaño concreto.

El d_{10} es el diámetro de partículas para el cual el diámetro del 10 % en peso de todas las partículas es más pequeño y el de 90 % es el más grande. Lo contrario se aplica al d_{90} : 90 % en peso de todas las partículas que tienen un diámetro más pequeño, y 10 % en peso un diámetro más grande, que d_{90} . El diámetro de partículas promedio en peso d_{50} y el diámetro de partículas promedio en volumen D_{50} son los diámetros de partículas para los cuales el diámetro de partículas de, respectivamente, 50 % en peso y 50 % en volumen de todas las partículas es más grande y que el de, respectivamente, 50 % en peso y 50 % en volumen es más pequeños. d_{10} -, d_{50} - y d_{90} describen la amplitud Q de la distribución del tamaño de partículas, donde $Q=(d_{90} - d_{10})/d_{50}$. el más pequeño es Q , el más estrecho es la distribución.

Índice de amarilleamiento YI : Se determinó el Índice de amarilleamiento determinando las coordenadas del color X , Y , Z de acuerdo con la norma DIN 5033 utilizando el iluminante D 65 convencional y un observador convencional a 10 GRADOS, y la siguiente ecuación que se define:

$$YI=(131,48X-116,46Z)/Y$$

Índice de viscosidad VN : determinado de acuerdo con la norma DIN 53726 en un 0,5 % en peso de solución de polímero en dimetilformamida.

Índice de fusión MVR : determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de fusión de 220 °C y una carga de 10 kg.

Para determinar los valores mecánicos y de brillo a continuación, las siguientes probetas de ensayo se moldearon por inyección a partir de los gránulos: probetas pequeñas normalizadas (véase la norma DIN 53453), probetas en forma de mancuerna, de disco de 60 mm de diámetro y 2 mm de espesor y probetas rectangulares de 2 mm de espesor. En cada caso, salvo que se indique de otra forma, la temperatura de fusión fue 250 °C y la temperatura del molde 60 °C.

Brillo: determinado de acuerdo con la norma ISO 2813 en probetas rectangulares de 40 x 60 mm con un ángulo de incidencia 45°, usando el equipo de BYK Mikrogas.

aK : se determinó la resistencia al impacto con entalladura Charpy aK en probetas pequeñas normalizadas mediante un ensayo de impacto con flexión de acuerdo con la norma ISO 179-2/1eA (S) a 23 °C y -30 °C.

Vicat: se determinó el punto de reblandecimiento Vicat en láminas pequeñas presionadas de acuerdo con la norma ISO 306/B usando una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 50 K/h.

IPT : se determinó la energía de penetración de acuerdo con la norma ISO 6603-2 en probetas con forma de disco o rectangulares que medían 40 x 40 mm mediante el ensayo Plastechon 23 °C, las muestras se produjeron a temperaturas de fusión de 250 °C.

La resistencia a la tracción, resistencia a la rotura por tracción, alargamiento a la rotura y módulo de elasticidad: estos valores se determinaron de acuerdo con la norma ASTM 638 en probetas en forma de mancuerna a 23 °C.

Capacidad ignífuga: se midió UL 94 de acuerdo con el ensayo de combustión horizontal de Underwriters Laboratories (1,2 mm de espesor).

1. Preparación del polímero de injerto A)

1.1 Preparación de la base de injerto a1)

1.2 Descripción general del proceso de preparación:

El látex de caucho (a1) se puede preparar generalmente mediante las siguientes etapas, comenzando desde 10,5 al 24,5 % en peso de estireno (a12) y desde el 75,5 al 89,5 % en peso de butadieno (a11):

a) carga inicial de agua, de 0,1 al 0,6 % en peso, basándose en (a1), de peroxodisulfato de potasio (pps) como iniciador, y de tampón bicarbonato y desde 0,1 al 1,0 % en peso, basándose en (a1), de estearato de potasio como jabón;

b (in situ) alimentación/semilla de 0 al 10 % en peso de la cantidad completa de estireno, en un periodo de 10 a 30 minutos; y a continuación

c) alimentación de la cantidad completa de butadieno y de la cantidad restante de estireno en un periodo de al menos 6 horas, donde la velocidad de alimentación puede ser uniforme o variarse.

La emulsión acuosa se polimeriza a aproximadamente 67 °C, y la temperatura aquí se puede aumentar hasta 80 °C. La reacción procede hasta una conversión del monómero de por lo menos el 90 %. A modo de ejemplo, *terc*-dodecil mercaptano (TDM) se usó como regulador del peso molecular y se añade preferentemente en de tres a cinco porciones en una cantidad total de preferentemente desde 0,5 al 2 % en peso, basándose en (a1).

La Tabla 1 muestra la preparación de dispersiones básicas de caucho de acuerdo con los ejemplo y ejemplos comparativos.

Ejemplo 1 (7 % en peso de estireno como semilla, basándose en el total de (a1), y 93 % de alimentación, basándose en el total de (a1), de una mezcla de 4 % en peso de estireno y 89 % en peso de butadieno)

66,14 litros de agua desmineralizada, 339 g de estearato de potasio, 177,0 g de bicarbonato de sodio y 124,5 g de persulfato de potasio se depositaron inicialmente en un autoclave de 160 l y se calentaron a 67 °C. A los 15 minutos se añadieron 3,7 kg de estireno como semilla, seguido por la alimentación de una mezcla de 2 kg de estireno y 46,5 kg de butadieno durante un periodo de 8 horas.

20 minutos, 4 horas y 8 horas después del comienzo de esta alimentación, en cada caso se añadieron 174,2 g de *terc*-dodecil mercaptano. Tras la finalización de la alimentación principal, se llevó a cabo la polimerización posterior hasta que se alcanzó una conversión del 90 %. Posteriormente, se bajó la presión, se efectuó el enfriamiento a 50 °C y se retiró la cantidad restante de butadieno a presión reducida. A continuación se descargó la dispersión en un tambor.

Ejemplo 2 (7 % en peso de estireno en la semilla, basándose en el total de (a1), y 93 % en peso de alimentación, basándose en el total de (a1), de una mezcla de 14 % en peso de estireno y 79 % en peso de butadieno)

66,14 litros de agua desmineralizada, 339 g de estearato de potasio, 177,0 g de bicarbonato de sodio y 124,5 g de persulfato de potasio se depositaron inicialmente en un autoclave de 160 l y se calentó a 67 °C. A los 15 minutos se añadieron 3,7 kg de estireno como semilla, seguido por la alimentación de una mezcla de 7,3 kg de estireno y 41,2 kg de butadieno durante un periodo de 8 horas.

20 minutos, 4 horas y 8 horas después del comienzo de esta alimentación, en cada caso se añadieron 174,2 g de *terc*-dodecil mercaptano (TDM). Tras la finalización de esta alimentación, se llevó a cabo la polimerización posterior hasta que se alcanzó una conversión del 90 %. Posteriormente, se bajó la presión, se efectuó el enfriamiento a 50 °C y se retiró la cantidad restante de butadieno a presión reducida. A continuación se descargó la dispersión en un tambor.

Ejemplo comparativo 1 (sin monómero de estireno en la semilla)

66,14 litros de agua desmineralizada, 339 g de estearato de potasio, 177,0 g de bicarbonato de sodio y 124,5 g de persulfato de potasio se depositaron inicialmente en un autoclave de 160 l y se calentó a 67 °C. 10 kg de butadieno se añadieron a continuación al cabo de 30 minutos. 20 minutos después del comienzo de esta alimentación, se añadieron 174,2 g de *terc*-dodecil mercaptano. tras la finalización de la alimentación del primer butadieno (monómero tomado inicialmente), Se efectuó polimerización previa durante 30 minutos. a continuación se añadieron 39,24 kg de butadieno al cabo de 8 horas. 4 horas tras el comienzo de esta alimentación principal, se añadieron 174,2 g de dodecil mercaptano. 8 horas tras el comienzo de esta alimentación principal, se añadieron además 174,2 g de dodecil mercaptano. Tras la finalización de la alimentación principal, se llevó a cabo la polimerización posterior hasta que se alcanzó una conversión del 90 %. Posteriormente, se bajó la presión, se efectuó el enfriamiento a 50 °C y se retiró la cantidad restante de butadieno a presión reducida. A continuación se descargó la dispersión en un tambor.

Ejemplo comparativo 2 (7 % en peso de estireno en la semilla)

Los monómeros se hacen reaccionar en una reacción de polimerización en emulsión en un reactor de 150 l a una temperatura de reacción constante de 67 °C. Con este fin, 43,12 kg de una mezcla monomérica que comprende un 93 % en peso de butadieno y 7 % en peso de estireno se hacen reaccionar en presencia de 1 % en peso de *terc*-dodecil mercaptano (TDM) y 311 g de la sal de potasio de un ácido graso C₂₀, 82 g de persulfato de potasio, 147 g de hidrogenocarbonato de sodio, y 58,4 kg de agua.

Estireno se alimenta en primer lugar al sistema de la presente memoria en un periodo de 20 minutos. Tras la adición del estireno, se añadió una primera cantidad de butadieno en un periodo de 25 minutos, esta cantidad de butadieno corresponde precisamente al 10 % de la cantidad completa de monómero. La proporción restante del butadieno se añadió a continuación en un periodo de 8,5 horas. 20 minutos, 4 horas y 8 horas tras el comienzo de la alimentación de BD, se añadió TDM se añadió en 3 porciones iguales. El tiempo posterior a la polimerización totaliza hasta 4 horas.

Tabla 1: preparación de dispersiones de caucho básicas

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
SM en base de injerto	0	7	11	21
% de SM como "semilla"	0	7	7	7
% SM alimentado con BD	0	0	4	14
% de coagulado	1	1	1	3
SM= monómero de estireno, BD butadieno;				

Proceso general para la aglomeración de partículas de caucho

Las partículas de caucho descritas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos se pueden aglomerar a una temperatura de, por ejemplo, 70 °C, y se debe tener cuidado aquí para proporcionar una mezcla completa de los componentes durante el proceso de aglomeración.

El tamaño de partículas promedio d_{50} de las retículas de caucho entre los ejemplo y ejemplos comparativos que sirven como material de partida está entre 80 a 120 nm, preferentemente entre 90 a 120 nm, su índice de hinchamiento es 25, y su contenido de sólidos es aproximadamente de 35 a 45 %, preferentemente 38 a 42 %.

La aglomeración tiene lugar mediante adición continua durante un periodo de 20 a 60 minutos, y el látex de aglomeración aquí es una dispersión acuosa cuyo contenido de sólido es del 15 %, preferentemente 8 al 12 %. La cantidad de látex de aglomeración (sólido) añadido a una determinada cantidad de caucho (como sólido) se denomina usualmente "phr". Este parámetro, que es importante para el proceso general, indica una cantidad de aglomeración de látex de 100 partes de caucho. A modo de ejemplo, 1,5 phr significa que exactamente 1,5 g de sólido de aglomeración de látex se añade a 100 g de caucho de base de injerto sólido (a1). una vez que se ha completado la adición de la aglomeración de látex, la mezcla descrita anteriormente se agitó durante hasta 30 minutos. A continuación se añadió estearato de potasio en la forma de solución acuosa.

Proceso para la preparación de la aglomeración de látex

Una carga inicial que comprende una cantidad de agua, de acrilato de etilo (10 % en peso de la cantidad total de monómero), y de un tensioactivo (K30), y el iniciador (persulfato de potasio, pps) se calentaron hasta una temperatura de 82 °C. A continuación se introdujo una mezcla de acrilato de etilo (cantidad restante de 90 %), K30, y pps, metilacrilamida (MAM), y agua se introdujo durante un periodo de 3 horas. La adición aquí comprende una mezcla de 94,8 % en peso de acrilato de etilo y 5,2 % en peso de MAM. Una vez que se ha finalizado la adición, la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 1 hora. La distribución del tamaño de partículas (medido por medio de fraccionamiento hidrodinámico) en la aglomeración de látex resultante tiene aproximadamente una d_{50} igual a 100 nm.

Aglomeración de látex de caucho con 2,5 phr de aglomeración de látex

la aglomeración tiene lugar a una temperatura de 69 °C con una mezcla constante de los componentes durante el proceso de aglomeración.

El látex de caucho preparado como se describe en los ejemplos 1, 2, C1 y C2 con un tamaño de partículas promedio D_{50} de 100 nm y con un índice de hinchamiento de 25 y un contenido de sólidos del 40 % se aglomeró mediante la adición de la aglomeración de látex descrita anteriormente en un periodo de 45 minutos. Sin embargo, la cantidad de aglomeración de látex añadida en relación con el caucho (phr) es aquí de 2,5.

una vez que la aglomeración del látex ha finalizado, se continuó la agitación de la mezcla resultante durante 15 minutos. A continuación se añadió estearato de potasio en la forma de una solución acuosa. Cuando se aisló el

caucho coagulado tras la aglomeración, se encuentra que se ha conseguido una velocidad de coagulación de solo 0,1 phr.

Esto significa que solo se encontró un 0,1 g de butadieno coagulado para 100 g de butadieno sólido. La proporción en volumen de las partículas aglomeradas fue de aproximadamente un 82 %, sin embargo.

- 5 Se encuentra una distribución del tamaño de partícula bimodal (medida por medio de fraccionamiento hidrodinámico) para el producto, con dos máximos, uno primero a aproximadamente 100 nm y uno segundo a 425 nm.

Aglomeración de las partículas de caucho y reacción general del injerto

- 10 4384 g del látex de caucho con 44 % del contenido de sólidos totales obtenido en los ejemplos 1, 2, C1 y C2 en cada caso se aglomeraron como se ha descrito anteriormente a una temperatura de 69 °C.

Tras la aglomeración, se añadieron a cada muestra 17,8 g de estearato de potasio, 2,5 g de persulfato de potasio, y también agua, A continuación se añadió, la cantidad de agua que aquí se juzga de tal manera que el contenido de sólidos de la dispersión resultante tras la reacción de polimerización tiene un valor de aproximadamente 40 %.

- 15 A continuación, a cada muestra se añadieron estireno y acrilonitrilo (monómeros de injerto (a2)) en una relación de 80:20 y en una cantidad total de 40 % en peso, basándose en el total de (a1) y (a2), a una temperatura de reacción de 70 a 85 °C durante un periodo de 2 a 4 horas.

- 20 Cada una de las dispersiones de copolímeros de injerto resultantes tiene una distribución del tamaño de partículas bimodal y su tamaño de partículas promedio d50 es de 150 a 350 nm, y su tamaño de partículas d90 es de 400 a 600 nm. se encontraron dos picos máximos en la distribución del tamaño de partículas, el primero en el intervalo de 50 nm a 150 nm y el segundo máximo a entre 200 a 600 nm.

- 25 0,2 % en peso (basándose en el contenido de sólidos) de un estabilizante se añadió a las dispersiones de copolímeros resultantes y la mezcla se enfrió a 60 °C y se coaguló con una solución acuosa de sulfato de magnesio con una concentración del 0,5 %. Una etapa de envejecimiento que tiene lugar a una temperatura de 100 °C durante 10 minutos. A continuación se enfrió cada una de las dispersiones, se centrifugó, y se lavó con agua.

- 30 Esto proporciona copolímeros de ABS cuyo nivel de humedad residual es de aproximadamente 30 %.

2. Preparación de los polímeros

- 35 El polímero termoplástico B) mediante polimerización continua en solución, como se describe en Kunststoff-Handbuch, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, Vol, V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, München, 1969, p. 122-124.

Polímero B1: Polímero SAN que contenía 25 % en peso de acrilonitrilo b2) y que tiene un índice de viscosidad VN de 60 ml/g.

- 40 3. Preparación de las mezclas

Se prepararon mezclas compuestas de 68 % en peso de polímero termoplástico B1 y 32 % en peso de los copolímeros de injerto de acuerdo con los ejemplos y ejemplos comparativos.

- 45 El copolímero de injerto A) que contiene agua residual se secó usando aire caliente al vacío y se mezcló íntimamente con el componente B) en una extrusora Werner y Pfleiderer ZSK 30 a 250 °C y 250 rpm (velocidad de rotación por minuto), con un rendimiento de 10 kg/h. La composición de moldeo se extruyó y a continuación la mezcla polimérica fundida se sometió a un rápido enfriamiento que se llevó a cabo en un baño de agua a 30 °C. La composición de moldeo endurecida se granuló.

- 50 los datos de ensayo de las mezclas de polímeros ABS obtenidas se muestran en la Tabla 2. En las composiciones de moldeo se usaron los copolímeros A de injerto obtenidos a partir de las dispersiones de caucho de acuerdo con los ejemplos 1a a 1c y el ejemplo comparativo 2.

- 55

Tabla 2: Propiedades de las mezclas de polímeros ABS basándose en las dispersiones de caucho inventivas y comparativas

Artículos de ensayo	Exp. Comp. 1	Comp. Exp. 2	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b	Ejemplo 1c	Valor medio Ejemplo 1a-c
AN/SM/BD mediante FT-IR, % de AN		19,3	19,6	19,6	19,3	19,6
% de SM		62,0	64,0	63,6	62,8	63,5
% de BD		18,7	16,4	16,8	17,9	17,0
Impacto con entalladura Charpy a 23 °C, kJ/m ²		17,3	15,6	16,3	20,4	17,6
Impacto con entalladura Charpy a -30 °C, kJ/m ²		8,7	8,9	8,9	9,5	9,1
IPT, resistencia al impacto multiaxial, J		34,8	29,9	48,3	43,5	41,0
Resistencia a la tracción, kg/cm ²		429	450	442	436	445,0
Alargamiento, %		39	47	52	27	40,5
Resistencia a la flexión, kg/cm ²		697	719	700	706	705,5
Módulo de flexión, kg/cm ²		23200	24600	22900	22500	23200,0
Brillo a 20°		65,2	79,1	80,3	86,9	82,7
Brillo a 60°		91,4	96,2	96,3	97,8	96,8
MVR (220 °C/10 kg) ml/10min		18,1	23,1	23,4	21,2	22,7
Vicat.S.T(B/50) °C		98,9	99,9	99,2	97,2	98,8
Ensayo de ignición horizontal UL 94, mm/min (1,2 mm de espesor)	80-90	82,1	69,2	73,4	70,1	70,9

AN= acrilonitrilo, SM= monómero de estireno, BD = butadieno,

- 5 Los ejemplos muestran la capacidad ignífuga del polímero de tipo ABS. Las propiedades mecánicas tales como el caudal en estado fundido (MVR), la resistencia al impacto y las propiedades ópticas tales como el brillo, la transparencia están también mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un polímero de injerto A) que tiene una distribución del tamaño de partícula bimodal fabricado a partir de, basado en A),

a1) de 40 al 90 % en peso de una base de injerto de partículas elastoméricas a1), que se puede obtener mediante la polimerización de, basándose en a1),

a11) de 75,5 al 89,5 % en peso de al menos un dieno conjugado,

a12) de 10,5 al 24,5 % en peso de al menos un monómero vinilaromático y

a2) de 10 al 60 % en peso de un injerto a2) fabricado a partir de, basándose en a2),

a21) de 65 al 95 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,

a22) de 5 al 35 % en peso de acrilonitrilo, y

a23) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, comprendiendo el proceso las etapas (i), (ii) y (iii):

(i) polimerización en emulsión de los monómeros a11) y a12) para obtener una base de injerto a1),

(ii) aglomeración parcial de la base de injerto a1), y

(iii) polimerización en emulsión de los monómeros de injerto a21), a22) y opcionalmente a23) sobre la base de injerto obtenida en la etapa (i) o (ii),

en la que, en la etapa (i) la base de injerto a1) se puede obtener mediante polimerización en emulsión de una semilla inicial de 3 al 8 % en peso de monómero vinilaromático a12), - cada uno basándose en a1) - seguido por la adición y copolimerización aleatoria del restante monómero vinilaromático a12) junto con la cantidad total de dieno conjugado a11).

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que de 5 al 8 % en peso de monómero vinilaromático a12) se usa en la semilla inicial.

3. Copolímero de injerto A) que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2.

4. Composición de moldeo termoplástica que comprende componentes A) a F):

A) de 5 al 80 % en peso de un polímero de injerto A) de acuerdo con la reivindicación 3,

B) de 20 al 95 % en peso de un polímero termoplástico B) que tiene un número de viscosidad VN (determinado según la norma DIN 53726 a 25 °C, 0,5 % en peso de dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g, fabricado a partir de, basándose en B),

b1) de 69 al 81 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,

b2) de 19 al 31 % en peso de acrilonitrilo, y

b3) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

C) de 0 al 50 % en peso de un polímero termoplástico C) que tiene un número de viscosidad VN de 50 a 120 ml/g fabricado a partir de, basándose en C),

c1) de 69 al 81 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,

c2) de 19 al 31 % en peso de acrilonitrilo y

c3) de 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado,

donde los componentes B) y C) difieren en sus números de viscosidad VN en al menos 5 unidades [ml/g], o en su contenido en acrilonitrilo en al menos 5 unidades [%en peso], o en ambas características, número de viscosidad VN y contenido en acrilonitrilo, en al menos 5 unidades y

D) de 0 al 75 % en peso de un polímero termoplástico D) fabricado a partir de, basándose en D),

d1) de 63 a menos del 69 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,

d2) de más de 31 al 37 % en peso de acrilonitrilo,

d3) de 0 al 40 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y

E) de 0 al 50 % en peso de un polímero termoplástico E) fabricado a partir de, basándose en E),

e1) de 4 al 96 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,

e2) de 4 al 96 % en peso de al menos un monómero seleccionado entre la clase que consiste en metacrilato de metilo, anhídrido maleico y maleimidas y

e3) de 0 al 50 % en peso de acrilonitrilo,

donde el polímero E) es diferente de los polímeros B) y de C) y D) si están presentes y F) de 0 al 50 % en peso de aditivos F, y donde la totalidad de los componentes A) a F) proporciona exactamente el 100 % en peso.

5 5. Composición de moldeo termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4 en la que basándose en a1) el monómero vinilaromático a12) se usa en una cantidad de 12 al 22 % en peso, y preferentemente de 14 al 21 % en peso.

10 6. Composición de moldeo termoplástica de acuerdo con la reivindicación 4 o 5 que comprende los componentes A), B) y, si están presentes C) a F) en las siguientes cantidades, basado en el peso total de la composición de moldeo:

- 15 A) 10 al 70 % en peso;
B) 30 al 90 % en peso;
C) 0 al 40 % en peso
D) 0 al 40 % en peso
E) 0 al 40 % en peso
F) 0 al 45 % en peso

20 donde la totalidad de los componentes A) a F) proporcionan exactamente el 100 % en peso.

25 7. Composición de moldeo termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 que comprende además como componente G) al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliéster carbonatos, y poliamidas, que está presente en una cantidad de polímero de 0 al 75 % en peso, preferentemente de 0 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición de moldeo, donde la totalidad de los componentes A) a G) proporcionan exactamente el 100 % en peso.

8. Molduras y artículos conformados producidos a partir de la composición de moldeo termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7.

30 9. Uso de una composición de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 para la producción de molduras, tales como láminas o productos semiacabados, hojas, fibras, o espumas.

10. Copolímero de injerto A) de acuerdo con la reivindicación 3, en el que basándose en a1) el monómero vinilaromático a12) se usa en una cantidad de 12 al 22 % en peso.

35 11. Copolímero de injerto A) de acuerdo con la reivindicación 3 o 10 en el que basándose en a1) el monómero vinilaromático a12) se usa en una cantidad de 14 al 21 % en peso.