

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 981**

51 Int. Cl.:

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2016 PCT/EP2016/060620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16184765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2016 E 16725402 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3298079**

54 Título: **Masa moldeable de ABS con buena combinación de propiedades de procesabilidad y calidad de superficie**

30 Prioridad:

18.05.2015 EP 15167936

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

17.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MICHELS, GISBERT

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 712 981 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

Masa moldeable de ABS con buena combinación de propiedades de procesabilidad y calidad de superficie

5 La presente invención se refiere a masas moldeables termoplásticas F que contienen al menos dos cauchos de injerto P-I y P-II, que se procesan mediante precipitación conjunta de una mezcla de las respectivas emulsiones que contienen P-I y P-II. Además, la presente invención comprende un procedimiento para la preparación de tales masas moldeables termoplásticas F, así como cuerpos moldeados que pueden obtenerse o bien se obtienen a partir de una masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la invención.

10 Desde hace años se usan copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y masas moldeables del tipo ABS, que pueden contener aún otros comonomeros (como módulos) y/o otros componentes termoplásticos, regularmente como masas moldeables termoplásticas para la fabricación de piezas moldeadas para distintas aplicaciones. El espectro de propiedades de estas masas moldeables termoplásticas puede variarse en amplios intervalos. Es especialmente interesante para muchas aplicaciones que las masas moldeables de este tipo presenten una tenacidad especialmente alta (por ejemplo resistencia al choque y/o resistencia al choque en la probeta entallada). Además es deseable la buena procesabilidad (capacidad de flujo termoplástico, MVR), estabilidad frente al termomoldeo, brillo de superficie y homogeneidad de superficie y por consiguiente la capacidad de obtención de una calidad comparativamente "con bajo contenido en manchas".

15 Estas propiedades pueden variarse y adaptarse según la necesidad. Para los distintos campos de uso es deseable facilitar masas moldeables con las combinaciones de propiedades especialmente ventajosas en cada caso. Además existe una necesidad de mejorar básicamente los procedimientos de preparación, en particular para productos de ABS. Con frecuencia se asume en los procedimientos hasta ahora para la mejora de una propiedad el empeoramiento de una o varias de las otras propiedades.

20 Así se describen por ejemplo en el documento WO 2001/62848 masas moldeables de ABS que contienen al menos tres cauchos de injerto. Estas masas moldeables presentan una tenacidad y procesabilidad comparativamente buenas. La homogeneidad de superficie de las masas moldeables de este tipo o bien de las piezas moldeadas se plantea, sin embargo, como no satisfactoria.

25 En el documento EP-A 1 567 596 se enseñan cauchos de injerto precipitados de manera conjunta de tamaño homogéneo, que conducen a una calidad de superficie deseada. Según esto debe aplicarse sin embargo una iniciación redox para la preparación de un caucho de injerto. Además requieren mejoras las tenacidades y la procesabilidad de las masas moldeables.

El documento EP-A 0 328 960 enseña masas moldeables de ABS con brillo de superficie reducido y elevada tenacidad, que contienen componentes de látex precipitados de manera separada.

40 Existe por tanto una necesidad de facilitar una masa moldeable termoplástica de fácil preparación con propiedades positivas tanto con respecto a la tenacidad y procesabilidad como también a la calidad de superficie.

45 Sorprendentemente se encontró que una masa moldeable termoplástica, que presenta distintos cauchos de injerto precipitados de manera conjunta, tiene propiedades positivas de este tipo y además puede prepararse de manera comparativamente sencilla. A este respecto es sorprendente que la masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la invención descrita a continuación, los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta (que se obtienen preferentemente con iniciación con persulfato exclusiva), presenta resistencia al choque en la probeta entallada y resistencia al choque buenas y además mejor homogeneidad de superficie con propiedades por lo demás comparables que una masa moldeable comparable del documento WO 2001/62848.

50 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una masa moldeable termoplástica F que contiene (o que está constituida por):

55 I) al menos un caucho de injerto P-I obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica (iniciación con uso de una sal de un peroxoácido) y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida en presencia de:

60 al menos un látex de polibutadieno A con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y al menos un látex de polibutadieno B con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, donde los látex de polibutadieno A y B se obtuvieron por medio de polimerización por simiente partiendo de un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm (como látex de simiente);

65 II) al menos un caucho de injerto P-II obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia del látex de

polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm;

III) al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno,

IV) opcionalmente uno o varios componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y

V) opcionalmente uno o varios aditivos D,

donde los cauchos de injerto P-I y P-II se procesan (o bien se procesaron) mediante precipitación conjunta de una mezcla de las respectivas emulsiones (o bien látex) que contienen P-I y P-II.

10 De manera especialmente preferente, la masa moldeable termoplástica F está constituida por los componentes I) a III) y opcionalmente I) y V) mencionados anteriormente.

La masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la invención está caracterizada en particular por que los cauchos de injerto P-I y P-II se preparan mediante iniciación con persal inorgánica y se procesan mediante precipitación conjunta tras el mezclado de las emulsiones que contienen cauchos de injerto P-I y P-II.

Un ejemplo de realización preferente de una masa moldeable termoplástica F en el sentido de la presente invención puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación. Esto se refiere también a los componentes parciales de la masa moldeable termoplástica F mostrada en el presente documento.

Preferentemente se prepara la masa moldeable termoplástica F según un procedimiento tal como se describe en el presente documento. La masa moldeable termoplástica F puede designarse también como composición polimérica.

Los términos “caucho de injerto”, “polimerizado de caucho de injerto” y “polímero de caucho de injerto” han de entenderse según esto en el sentido más amplio de manera sinónima como polímero de injerto con un núcleo de látex de polibutadieno y una envoltura de injerto que está constituida en al menos el 50 % en peso por material termoplástico.

Igualmente han de entenderse en el presente documento los términos “látex de butadieno”, “látex de polibutadieno”, “látex de polímero de butadieno” y “látex de polimerizado de butadieno” en el sentido más amplio de manera sinónima como partículas particulares que están constituidas principalmente, por tanto en al menos el 50 % en peso por unidades de butadieno.

Las indicaciones de peso, indicaciones y definiciones de relaciones en peso, indicaciones en porcentaje en peso (% en peso) e indicaciones en partes en peso (partes en peso) se refieren en toda la solicitud generalmente a los respectivos pesos de la sustancia seca (calculada como sólido), por tanto sin líquidos contenidos o bien absorbidos (por ejemplo agua, solución de electrolitos y monómeros no unidos). La “relación en peso” y la “relación en masa” han de entenderse de manera sinónima.

Tal como se usa en el presente documento, deben entenderse las indicaciones en porcentaje en peso (% en peso) de modo que toda la composición ascienda siempre al 100 % en peso. Cuando una composición comprende o contiene una determinada proporción de uno o varios componentes, asciende la proporción de uno o varios otros componentes no mencionados en consecuencia el 100 % en peso menos (*minus*) la proporción del uno o varios componentes mencionados. Cuando una composición está constituida por determinados componentes, asciende la proporción de estos componentes en total al 100 % en peso. El experto determinará fácilmente como pueden ser los componentes restantes con la especificación de la proporción de otros componentes.

Tal como se usa en el presente documento puede determinarse la determinación de los diámetros de partícula promedio d_{50} mediante medición por ultracentrifugación (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)).

De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, se obtiene el caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en los látex de polibutadieno A y B. Preferentemente asciende la relación en peso de estireno:acrilonitrilo a de 70:30 a 75:25.

Un ejemplo de realización de un caucho de injerto P-I puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación. Se entenderá generalmente por el experto que con “estireno”, “acrilonitrilo”, “butadieno” etc., se quiere decir las unidades incrustadas en la respectiva estructura de (co)polímero.

De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, se obtiene el caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en el látex de polibutadieno C. De manera especialmente preferente asciende la relación en peso de estireno:acrilonitrilo a de 70:30 a 75:25.

Un ejemplo de realización preferente de un caucho de injerto P-II puede extraerse también de la parte de ejemplos

experimental mencionada a continuación.

De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, es la matriz de copolímero libre de caucho P-III un copolímero de estireno-acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35.

5 De manera especialmente preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, es la matriz de copolímero libre de caucho P-III un copolímero de estireno-acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 70:30 a 75:25.

10 Preferentemente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, se obtiene el caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35 en los látex de polibutadieno A y B y se obtiene el caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35 en el látex de polibutadieno C.

15 De manera especialmente preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, se obtiene el caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en los látex de polibutadieno A y B; se obtiene el caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en el látex de polibutadieno C; y la matriz de copolímero libre de caucho P-III es un copolímero de estireno-acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35. Un ejemplo de
20 realización preferente de un copolímero libre de caucho P-III puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Tal como se ha expuesto anteriormente, se tienen en cuenta como matriz de copolímero libre de caucho P-III principalmente copolímeros de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, pudiéndose sustituir estireno y/o acrilonitrilo total o parcialmente (por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos). Se prefieren copolímeros libres de caucho P-III con proporciones de unidades de acrilonitrilo copolimerizadas < 30 % en peso. Los copolímeros libres de caucho P-III tienen preferentemente pesos moleculares promedio M_w de 20.000 a 200.000 y/o viscosidades límite $[\eta]$ de 20 a 110 ml/g (medidas en dimetilformamida a 25 °C). Ciertas particularidades con respecto a la preparación de copolímeros libres de caucho P-III de este tipo se han descrito por ejemplo en el documento DE-A 24 20 358 y el documento DE-A 27 24 360. Igualmente se han descrito a modo de ejemplo copolímeros libres de caucho P-III de este tipo también en el documento DE-A 1 971 3509, pudiéndose preparar los copolímeros P-III tanto mediante iniciación puramente
30 térmica como también mediante adición de iniciadores, en particular peróxidos. Se prefieren especialmente resinas vinílicas preparadas mediante polimerización en masa o bien en solución. Los copolímeros pueden añadirse solos o en cualquier mezcla.

35 Aparte de los componentes termoplásticos constituidos por monómeros de vinilo es posible también el uso de policondensados, tal como por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos, poliésteres, poliamidas como matriz de copolímero libre de caucho en la masa moldeable. Éstos se usan entonces como componentes termoplásticos T. Se conocen numerosos policarbonatos y poliéstercarbonatos termoplásticos adecuados (véanse por ejemplo los documentos DE-A 14 95 626, DE-A 22 32 877, DE-A 27 03 376, DE-A 27 14 544, DE-A 30 00 610, DE-A 38 32396, así como en particular los documentos DE-A 100 08 420 y WO 2012/022710).

45 Tal como se ha expuesto anteriormente, el látex de polibutadieno A presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y un contenido en gel definido en amplios intervalos. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno A presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 240 a 320, en particular de 250 a 310 nm. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno A presenta un contenido en gel del 30 % al 80 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso, en particular del 45 % al 70 % en peso.

50 De acuerdo con una forma de realización preferente, en el caso de la masa moldeable termoplástica F, el látex de polibutadieno A presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 240 a 320, en particular 250 a 310 nm, y un contenido en gel del 30 % al 80 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso, en particular del 45 % al 70 % en peso. De manera especialmente preferente, en el caso del látex de polibutadieno A, presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 250 a 310 nm y un contenido en gel del 45 % al 70 % en peso.

55 Un ejemplo de realización especialmente preferente de un látex de polibutadieno A puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

60 Los valores indicados para los respectivos contenidos en gel pueden determinarse mediante el procedimiento habitual para ello mediante determinación según el método de jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). Los contenidos en gel de los látex de polibutadieno A, B y C y opcionalmente de otros látex pueden ajustarse en principio de manera conocida mediante aplicación de condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo alta temperatura de reacción y/o polimerización hasta obtener alta conversión así como eventualmente adición de sustancias de acción
65 reticulante para la obtención de un alto contenido en gel o por ejemplo baja temperatura de reacción y/o interrupción de la reacción de polimerización antes de que se produzca una reticulación demasiado fuerte así como

eventualmente adición de agentes reguladores del peso molecular tal como por ejemplo n-dodecilmercaptano o t-dodecilmercaptano para la obtención de un bajo contenido en gel). Como emulsionante pueden usarse emulsionantes aniónicos habituales tal como sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de aralquilo, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como de ácidos abiéticos o de taloil alcalinos desproporcionados o hidrogenados, preferentemente se usan emulsionantes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C₁₀-C₁₈, ácido abiético desproporcionado, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-OS 36 39904 y DE-OS 39 13 509).

Tal como se ha expuesto anteriormente, el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 340 a 480 nm y un contenido en gel discrecional. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 350 a 470, en particular de 360 a 460 nm. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno B presenta un contenido en gel del 50 % al 95 % en peso, en particular del 55 % al 90 % en peso.

De acuerdo con una forma de realización más preferente, el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 350 a 470, en particular de 360 a 460 nm, y un contenido en gel del 50 % al 95 % en peso, en particular del 55 % al 90 % en peso. De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 360 a 460 nm y un contenido en gel del 55 % al 90 % en peso.

Un ejemplo de realización preferente de un látex de polibutadieno B puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Tal como se ha expuesto anteriormente, el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 10 a 220 nm y un contenido en gel discrecional. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 20 a 210 nm, en particular de 30 a 200 nm. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno C presenta un contenido en gel del 30 % al 98 % en peso, preferentemente del 40 % al 95 % en peso, en particular del 50 % al 92 % en peso. De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 20 a 210 nm, en particular de 30 a 200 nm, y un contenido en gel del 30 % al 98 % en peso, preferentemente del 40 % al 95 % en peso, en particular del 50 % la 92 % en peso. De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 30 a 200 nm y un contenido en gel del 50 % al 92 % en peso.

De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 30 a 200 nm y un contenido en gel del 50 % al 92 % en peso. Con el uso de látex de polibutadieno C con diámetros de partícula promedio d₅₀ por encima de 80 nm, preferentemente por encima de 90 nm y de manera especialmente preferente por encima de 00 nm se prepara también este propio látex de polibutadieno C preferentemente mediante polimerización por simiente. Para ello se usa preferentemente un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm. El látex de simiente que puede usarse para ello (preferentemente un látex de polibutadieno) tiene preferentemente un diámetro de partícula promedio d₅₀ de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm. El contenido en gel del componente de látex de simiente pequeño asciende a del 10 % al 95 % en peso, preferentemente a del 20 % al 90 % en peso y de manera especialmente preferente a del 30 % al 85 % en peso. Un ejemplo de realización preferente de un látex de polibutadieno C puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Los látex de polibutadieno A, B y C pueden prepararse según un procedimiento discrecional, conocido en el estado de la técnica. Preferentemente se preparan los látex de polibutadieno A, B y C en cada caso (independientemente entre sí) mediante polimerización en emulsión de unidades de butadieno (y eventualmente de otros componentes) según la denominada técnica de polimerización por simiente, donde en primer lugar se prepara un polímero finamente dividido, preferentemente un polímero de polibutadieno, como látex de simiente y entonces se polimeriza posteriormente mediante reacción adicional con monómeros que comprenden monómeros de butadieno para dar partículas más grandes (véase por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe parte 1, pág. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). A este respecto se trabaja preferentemente usando el procedimiento discontinuo de simiente o usando el procedimiento de alimentación de simiente.

Como polímeros de látex de simiente para la preparación de los látex de polibutadieno A, B y/o C se usan preferentemente polímeros de polibutadieno (por ejemplo, polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo u opcionalmente (co)polímeros reticulados de manera transversal de los monómeros mencionados anteriormente). En principio pueden usarse también otros polímeros de látex finamente divididos tal como por ejemplo poliestireno o copolímeros de estireno, poli(metacrilato de metilo) o copolímeros de metacrilato de metilo así como polímeros de otros monómeros de vinilo. Los polímeros de látex de simiente preferentes son látex con un contenido en polibutadieno de al menos el 50 % en peso.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno A comprende: del 50 % al 100 % en peso, preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 100 % en peso, de polibutadieno; y del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular preferentemente

del 0 % al 10 % en peso, de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno (por tanto co-monómeros), preferentemente monómeros seleccionados del grupo que está constituido por: estireno, acrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, alquilestirenos C₁₋₄, acrilatos de alquilo C₁₋₈, metacrilatos de alquilo C₁₋₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno y combinaciones de dos o más de los mismos, en particular estireno y/o acrilonitrilo.

De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno A comprende:

del 90 % al 100 % en peso de polibutadieno; y del 0 % al 10 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo copolimerizado con butadieno.

Un ejemplo de realización preferente de la composición de un látex de polibutadieno A puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno B comprende: del 50 % al 100 % en peso, preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 100 % en peso, de polibutadieno; y del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno (por tanto co-monómeros), preferentemente monómeros seleccionados del grupo que está constituido por estireno, acrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, alquilestirenos C₁₋₄, acrilatos de alquilo C₁₋₈, metacrilatos de alquilo C₁₋₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno y combinaciones de dos o más de los mismos, en particular estireno y/o acrilonitrilo.

De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno B comprende (contiene):

del 90 % al 100 % en peso de polibutadieno; y del 0 % al 10 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo copolimerizado con el butadieno.

Un ejemplo de realización especialmente preferente de la composición de un látex de polibutadieno B puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Igualmente, de acuerdo con una forma de realización preferente, el látex de polibutadieno C comprende:

del 50 % al 100 % en peso, preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 100 % en peso, de polibutadieno; y del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular preferentemente del 0 % al 10 % en peso, de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno (por tanto co-monómeros), preferentemente monómeros seleccionados del grupo que está constituido por estireno, acrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, alquilestirenos C₁₋₄, acrilatos de alquilo C₁₋₈, metacrilatos de alquilo C₁₋₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno y combinaciones de dos o más de los mismos, en particular estireno y/o acrilonitrilo.

De manera especialmente preferente, el látex de polibutadieno C comprende:

del 90 % al 100 % en peso de polibutadieno; y del 0 % al 10 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo copolimerizado con el butadieno.

Un ejemplo de realización especialmente preferente de la composición de un látex de polibutadieno C puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

De acuerdo con una forma de realización preferente, los látex de polibutadieno A, B y C están constituidos en cada caso (independientemente entre sí) por:

del 50 % al 100 % en peso, preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 99 % en peso, de polibutadieno; y del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso, de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno, preferentemente monómeros seleccionados del grupo que está constituido por estireno, acrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, alquilestirenos C₁₋₄, acrilatos de alquilo C₁₋₈, metacrilatos de alquilo C₁₋₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno y combinaciones de dos o más de los monómeros mencionados, en particular estireno y/o acrilonitrilo.

De manera especialmente preferente, los látex de polibutadieno A, B y C comprenden en cada caso (independientemente entre sí): del 90 % al 100 % en peso de polibutadieno; y del 0 % al 10 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo copolimerizado con el butadieno.

Ejemplos de realización especialmente preferentes sin embargo no limitativos de la composición de los látex de polibutadieno A, B y C pueden extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Tal como se ha mostrado anteriormente, se usa para la preparación del látex de polibutadieno A y del látex de polibutadieno B como látex de simiente preferentemente en cada caso (independientemente entre sí) látex de

ES 2 712 981 T3

polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm, preferentemente de 20 a 210 nm y de manera especialmente preferente de 30 a 200 nm.

5 La relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A y B uno con respecto a otro puede variarse en amplios límites. Básicamente son posibles relaciones en peso discrecionales.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B asciende a de 90:10 a 10:90, preferentemente a de 80:20 a 20:80, en particular a de 60:40 a 40:60.

10 En este contexto, la relación en peso se refiere a los sólidos de los látex de polibutadieno. Éstos pueden determinarse por ejemplo gravimétricamente tras el secado (por ejemplo a de 50 a 150 °C durante 5 a 60 min, por ejemplo a 180 °C durante por ejemplo 23 minutos en un armario de secado de ventilación forzada).

15 Un ejemplo de realización preferente de la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

También la relación en peso de los cauchos de injerto P-I y P-II uno con respecto a otro puede variarse en amplios límites. Básicamente son posibles relaciones en peso discrecionales.

20 De acuerdo con una forma de realización preferente, la relación en peso de los cauchos de injerto P-I:P-II asciende a de 90:10 a 10:90, preferentemente a de 80:20 a 20:80, en particular a de 70:30 a 35:65. De manera especialmente preferente, la relación en peso de los cauchos de injerto P-I:P-II asciende a de 55:45 a 60:40.

25 También en este contexto se refiere la relación en peso a los sólidos de los látex de polibutadieno. Éstos pueden determinarse por ejemplo gravimétricamente tras el secado (por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C durante de 5 a 60 min, por ejemplo a 180 °C durante por ejemplo 23 minutos en un armario de secado de ventilación forzada).

30 Un ejemplo de realización especialmente preferente para la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno P-I:P-II puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

35 De acuerdo con una forma de realización preferente, el caucho de injerto P-I contiene o está constituido por: del 15 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 50 % en peso, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos; y del 40 % al 85 % en peso, en particular del 50 % al 80 % en peso, de los látex de polibutadieno A y B.

40 De manera especialmente preferente, el caucho de injerto P-I está constituido por: del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35; y del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno A y B.

45 De manera especialmente preferente, el caucho de injerto P-I está constituido por: del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35; y del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno A y B, ascendiendo la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B a de 60:40 a 40:60.

Un ejemplo de realización preferente de la composición del caucho de injerto P-I puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

50 Igualmente, el caucho de injerto P-II contiene preferentemente o el caucho de injerto P-II está constituido por: del 15 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 50 % en peso, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno y/o acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos; y del 40 % al 85 % en peso, en particular del 50 % al 80 % en peso, de látex de polibutadieno C.

55 De manera especialmente preferente, el caucho de injerto P-II está constituido por: del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35; y del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno C.

60 Un ejemplo de realización especialmente preferente de la composición del caucho de injerto P-II puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

65 De acuerdo con una forma de realización preferente, los cauchos de injerto P-I y P-II están constituidos en cada caso (independientemente entre sí) por: del 15 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 50 % en peso, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede

sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida; y del 40 % al 85 % en peso, en particular del 50 % al 80 % en peso, de los látex de polibutadieno.

5 Se prefiere según esto la relación en peso de estireno:acrilonitrilo en el intervalo de 80:20 a 65:35, pudiéndose sustituir estireno y/o acrilonitrilo total o parcialmente por monómeros que pueden copolimerizarse, preferentemente por α -metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida. En principio pueden usarse de manera conjunta adicionalmente también otros monómeros de vinilo copolimerizables discrecionales en cantidades de hasta aprox. el 10 % en peso (con respecto a la cantidad total de los monómeros).

10 De manera especialmente preferente, los cauchos de injerto P-I y P-II están constituidos por: del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35; y del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno A, B y C.

15 De manera muy especialmente preferente, los cauchos de injerto P-I y P-II están constituidos por: del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35; y del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno B y C, ascendiendo la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B a de 60:40 a 40:60.

20 Un ejemplo de realización especialmente preferente de la composición de los cauchos de injerto P-I y P-II puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Los cauchos de injerto P-I y P-II se preparan normalmente mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal. La iniciación con persal puede realizarse básicamente con persales discrecionales.

25 De acuerdo con una forma de realización preferente, la iniciación con persal inorgánica comprende en cada caso (independientemente entre sí) la adición de una o varias sales seleccionadas del grupo que está constituido por persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio o mezclas de dos o más de los mismos. En el presente documento han de entenderse los términos "persulfato" y "peroxodisulfato" de manera sinónima. De acuerdo con una forma de realización preferente, la iniciación con persal inorgánica comprende en cada caso (independientemente entre sí) la adición de persulfato de sodio y/o de potasio. Esto se ilustra a modo de ejemplo también en la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

35 La masa moldeable termoplástica F puede comprender cantidades discrecionales de los cauchos de injerto P-I y P-II (usados como su mezcla de P-I/P-II precipitada de manera conjunta). Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F comprende 1 a 60 partes en peso, en particular de 5 a 50 partes en peso, de masa total de cauchos de injerto P-I y P-II (por tanto de la mezcla de P-I/P-II). Según esto, las partes en peso se refieren a 100 partes en peso de los componentes I + II + III (por tanto de la masa total de los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y del copolímero libre de caucho P-III).

40 La masa moldeable termoplástica F puede comprender cantidades discrecionales del copolímero libre de caucho P-III. Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F comprende de 40 a 99 partes en peso, en particular de 50 a 95 partes en peso, de copolímero libre de caucho P-III. Según esto, las partes en peso se refieren a 100 partes en peso de los componentes I + II + III (por tanto de la masa total de los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y del copolímero libre de caucho P-III).

45 De manera muy preferente, la masa moldeable termoplástica F comprende de 1 a 60 partes en peso, en particular de 5 a 50 partes en peso, de masa total de cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y de 40 a 99 partes en peso, en particular de 50 a 95 partes en peso, de copolímero libre de caucho P-III. Según esto, las partes en peso se refieren preferentemente a 100 partes en peso de los componentes I + II + III (por tanto de la masa total de los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y del copolímero libre de caucho P-III).

55 La masa moldeable termoplástica F puede comprender además opcionalmente cantidades discrecionales de componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo. Preferentemente, la masa moldeable termoplástica comprende de 0 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0 a 700 partes en peso, muy preferentemente de 0 a 500 partes en peso, en particular de 0 a 100 partes en peso, de componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo. Según esto, las partes en peso se refieren a 100 partes en peso de los componentes I + II + III (por tanto de la masa total de los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y del copolímero libre de caucho P-III).

60 La masa moldeable termoplástica F puede comprender además opcionalmente cantidades discrecionales de aditivos D. Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F comprende de 0 a 50 partes en peso de aditivos D. También según esto, las partes en peso se refieren a 100 partes en peso de los componentes I + II + III (por tanto de la masa total de los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) y del copolímero libre de caucho P-III).

65 De acuerdo con una forma de realización preferente, la masa moldeable termoplástica F comprende o la masa moldeable termoplástica F está constituida por:

- (a) de 1 a 60 partes en peso, en particular de 5 a 50 partes en peso, de masa total de cauchos de injerto P-I y P-II;
- (b) de 40 a 99 partes en peso, en particular de 50 a 95 partes en peso, de copolímero libre de caucho P-III;
- (c) de 0 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0 a 700 partes en peso, muy preferentemente de 0 a 500 partes en peso, en particular de 0 a 100 partes en peso, de componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y
- (d) de 0 a 50 partes en peso de aditivos D.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F comprende o la masa moldeable termoplástica F está constituida por:

- (a) del 1 % al 60 % en peso, en particular del 5 % al 50 % en peso, de masa total de cauchos de injerto P-I y P-II;
- (b) del 40 % al 99 % en peso, en particular del 50 % al 95 % en peso, de copolímero libre de caucho P-III;
- (c) del 0 % al 59 % en peso, preferentemente del 0 % a 50 % en peso, muy preferentemente del 0 % al 25 % en peso, en particular del 0 % al 10 % en peso, de componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y
- (d) del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 5 % en peso de aditivos D.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F está constituida por:

- (a) del 5 % al 50 % en peso de masa total de cauchos de injerto P-I y P-II;
- (b) del 50 % al 95 % en peso de copolímero libre de caucho P-III;
- (c) del 0 % al 10 % en peso de componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y
- (d) del 0 % al 5 % en peso de aditivos D.

Un ejemplo de realización preferente de la composición de la masa moldeable termoplástica F puede extraerse también de la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

Como aditivos D puede añadirse a la masa moldeable termoplástica F aditivos de polímero discretos conocidos en el estado de la técnica para este fin.

A modo de ejemplo puede seleccionarse un aditivo del grupo que está constituido por antioxidantes, estabilizadores UV, agentes destructores de peróxido, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, cargas o sustancias de refuerzo (fibras de vidrio, fibras de carbono, etc.), colorantes y combinaciones de dos o más de los mismos.

El objeto de la presente invención es además un procedimiento para la preparación de la masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la invención.

En el caso de un procedimiento de acuerdo con la invención de este tipo se obtienen látex de polibutadieno A y B mediante polimerización por simiente usando al menos un látex de polibutadieno C (con preferentemente un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm) como látex de simiente y se obtiene el caucho de injerto P-II mediante polimerización de injerto en presencia al menos de un látex de polibutadieno C usado para los látex de polibutadieno A y B como látex de simiente, caracterizado por que los cauchos de injerto P-I y P-II se prepararan mediante precipitación conjunta tras el mezclado de los cauchos de injerto P-I y P-II (por tanto precipitación conjunta de la mezcla de P-I/P-II).

De acuerdo con una forma de realización preferente, la masa moldeable termoplástica F contiene los siguientes componentes (o la masa moldeable termoplástica F está constituida por los siguientes componentes):

I) al menos un caucho de injerto P-I, obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35 en presencia de:

al menos un látex de polibutadieno A con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 250 a 310 nm y un contenido en gel del 45 % al 70 % en peso, y al menos un látex de polibutadieno B con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 360 a 460 nm y un contenido en gel del 55 % al 90 % en peso, donde los látex de polibutadieno A y B se obtuvieron por medio de polimerización por simiente partiendo de un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 30 a 200 nm y un contenido en gel del 50 % al 92 % en peso (como látex de simiente), donde la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B asciende a de 60:40 a 40:60;

II) al menos un caucho de injerto P-II, obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35 en presencia del látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 30 a 200 nm y un contenido en gel del 50 % al 92 % en peso;

III) al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35;

IV) opcionalmente uno o varios componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y

V) opcionalmente uno o varios aditivos D,

donde los cauchos de injerto P-I y P-II se procesan mediante precipitación conjunta de una mezcla de las respectivas emulsiones que contienen P-I y P-II,

donde la relación en peso de los cauchos de injerto P-I:P-II asciende a de 70:30 a 35:65, donde preferentemente la iniciación con persal inorgánica comprende en cada caso (independientemente entre sí) la adición de una o varias sales seleccionadas del grupo que está constituido por persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio o mezclas de dos o más de los mismos, en particular persulfato de sodio y/o de potasio, y donde los látex de polibutadieno A, B y C están constituidos opcionalmente en cada caso (independientemente entre sí) por:

del 80 % al 100 % en peso (en particular del 90 % al 99 % en peso) de butadieno; y
del 0 % al 20 % en peso (en particular del 1 % al 10 % en peso) de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F contiene del 2,5 % al 35 % en peso, en particular del 12,5 % al 21 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-I de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F contiene del 2 % al 22,5 % en peso, en particular del 10 % al 13,5 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-II de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F contiene del 22,5 % al 95,5 % en peso, en particular del 60,5 % al 77,5 % en peso, al menos de una matriz de copolímero libre de caucho P-III de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F no contiene más del 10 % en peso, en particular (en gran parte) no contiene componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F no contiene más del 10 % en peso, en particular no contiene más del 5 % en peso o (en gran parte) no contiene aditivos D.

De manera muy preferente, la masa moldeable termoplástica F contiene (o la masa moldeable termoplástica F está constituida por):

I) del 2,5 % al 35 % en peso, en particular del 12,5 % al 21 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-I de acuerdo con la presente invención;

II) del 2 % al 22,5 % en peso, en particular del 10 % al 13,5 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-II de acuerdo con la presente invención;

III) del 22,5 % al 95,5 % en peso, en particular del 60,5 % al 77,5 % en peso, de al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de acuerdo con la presente invención;

IV) del 0 % al 10 % en peso, en particular el 0 % en peso, de uno o varios componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y

V) del 0 % al 10 % en peso, en particular del 0 % al 5 % en peso, de uno o varios aditivos D.

De manera aún más preferente, la masa moldeable termoplástica F contiene (o la masa moldeable termoplástica F está constituida por):

I) del 12,5 % al 21 % en peso de al menos un caucho de injerto P-I de acuerdo con la presente invención;

II) del 10 % al 13,5 % en peso de al menos un caucho de injerto P-II de acuerdo con la presente invención;

III) del 60,5 % al 77,5 % en peso de al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de acuerdo con la presente invención; y

V) del 0 % al 5 % en peso de uno o varios aditivos D.

Preferentemente, la masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la presente invención está constituida por:

I) del 2,5 % al 35 % en peso, en particular del 12,5 % al 21 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-I obtenido mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de del 20 % al 50 % en peso de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35,

en presencia del 50 % al 80 % en peso de látex de polibutadieno A y B, donde la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B asciende a de 60:40 a 40:60, donde el látex de polibutadieno A presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 250 a 310 nm y un contenido en

gel del 45 % al 70 % en peso y

el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 360 a 460 nm y un contenido en gel del 55 % al 90 % en peso,

donde los látex de polibutadieno A y B se obtuvieron por medio de polimerización por simiente de un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm como látex de simiente;

II) del 2 % al 22,5 % en peso, en particular del 10 % al 13,5 % en peso, de al menos un caucho de injerto P-II obtenido mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35 en presencia del látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm,

donde el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 30 a 200 nm y un contenido en gel del 50 % al 92 % en peso;

III) del 22,5 % al 95,5 % en peso, en particular del 60,5 % al 77,5 % en peso, de al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 80:20 a 65:35;

IV) del 0 % al 10 % en peso, en particular el 0 % en peso, de uno o varios componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y

V) del 0 % al 10 % en peso, en particular del 0 % al 5 % en peso, de uno o varios aditivos D,

donde los cauchos de injerto P-I y P-II se procesan mediante precipitación conjunta de una mezcla de las respectivas emulsiones que contienen P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II), donde la relación en peso de P-I:P-II asciende preferentemente a de 70:30 a 35:65.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica F, que comprende las siguientes etapas:

(i) facilitar al menos un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm;

(ii) preparar al menos un látex de polibutadieno A con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y al menos un látex de polibutadieno B con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm mediante polimerización por simiente en el látex de polibutadieno C de la etapa (i);

(iii) preparar un caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia de los látex de polibutadieno A y B de la etapa (ii);

(iv) preparar un caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia del látex de polibutadieno C;

(v) mezclar las emulsiones que contienen los cauchos de injerto P-I y P-II de las etapas (iii) y (iv);

(vi) precipitar de manera conjunta los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de la emulsión que comprende estos cauchos de injerto P-I y P-II de la etapa (v);

(vii) separar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta de la etapa (vi) mediante filtración o centrifugación;

(viii) secar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta separados de la etapa (vii); y

(ix) mezclar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta secados de la etapa (viii) con al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, pudiéndose sustituir estireno total o parcialmente por alfa-metilestireno a de 200 a 300 °C.

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse también todas las definiciones y caracterizaciones realizadas en el presente documento, en particular también aquéllas que se encuentran en relación con la masa moldeable F de acuerdo con la invención.

Un ejemplo de realización preferente de un procedimiento de preparación en el sentido de la presente invención puede extraerse también de la parte de ejemplos experimentales mencionada a continuación. Esto se refiere también a las etapas parciales del procedimiento mostrado en el presente documento. De acuerdo con una forma de realización preferente, la masa moldeable termoplástica F preparada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención presenta las características de acuerdo con la presente invención.

En general puede realizarse el procedimiento con una presión del aire normal de aproximadamente 1 atm. El experto entenderá directamente que pueden surgir temporalmente otras relaciones de presión localmente mediante fuerzas de cizallamiento, columnas de líquido y/o procesos de bombeo en los recipientes e instalaciones técnicas usados. Sin embargo son posibles otras relaciones de presión.

La facilitación de al menos un látex de polibutadieno C según la etapa (i) puede realizarse de manera discrecional. Las propiedades preferentes del látex de polibutadieno C se han descrito anteriormente de manera más precisa. Opcionalmente puede adquirirse comercialmente el látex de polibutadieno C. También puede prepararse, tal como se ha descrito anteriormente, el propio látex de polibutadieno C mediante polimerización por simiente.

La preparación de al menos un látex de polibutadieno A y al menos un látex de polibutadieno B (etapa (ii)) se realiza mediante polimerización por simiente en el látex de polibutadieno C de la etapa (i). Para ello son posibles todos los procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, la polimerización por simiente se realiza tal como se ha descrito anteriormente.

5 También la preparación de un caucho de injerto P-I (etapa (iii)) así como de un caucho de injerto P-II (etapa (iv)) se realiza preferentemente tal como se ha descrito anteriormente.

10 De acuerdo con una forma de realización preferente, en la etapa (iii) de la preparación de un caucho de injerto PI, se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los látex de polibutadieno A y B.

Adicionalmente o como alternativa, en la etapa (iv) de la preparación de un caucho de injerto P-II se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua al látex de polibutadieno C.

15 De acuerdo con una forma de realización preferente, en la(s) etapa(s) (iii) y/o (iv) de la preparación de un caucho de injerto P-I y/o P-II se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los látex de polibutadieno A y B o bien al látex de polibutadieno C.

20 De acuerdo con una forma de realización más preferente, en la(s) etapa(s) (iii) y/o (iv) de la preparación de los cauchos de injerto P-I y P-II se añaden en cada caso monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los látex de polibutadieno A, B y C.

25 Las polimerizaciones de injerto para la preparación de los cauchos de injerto P-I y P-II pueden realizarse según procedimientos discrecionales. Preferentemente se realizan éstas de modo que la mezcla de monómeros se añade de manera continua a la mezcla de los látex de polibutadieno A y B o bien al látex de polibutadieno C y se polimeriza. A este respecto se cumplen preferentemente relaciones especiales de monómero/caucho y se añaden los monómeros de manera conocida al caucho.

30 De manera especialmente preferente, en las etapas (iii) y (iv) de la preparación de un caucho de injerto P-I y P-II se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los correspondientes látex de polibutadieno A y B o bien C.

35 A este respecto, en las etapas (iii) y/o (iv) puede permanecer igual la alimentación de monómeros en principio durante todo el tiempo de alimentación, puede aumentar de manera creciente, puede disminuir de manera creciente o puede presentar cualquier otro perfil de alimentación. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente asciende la alimentación de monómeros en el intervalo de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros a del 55 % al 90 % en peso, más preferentemente a del 60 % al 80 % en peso, en particular a del 65 % al 75 % en peso. La proporción de monómero que queda se dosifica entonces en el intervalo de la segunda mitad del tiempo de dosificación de monómeros total.

40 Adicionalmente, en la polimerización de injerto pueden usarse agentes reguladores del peso molecular, preferentemente en cantidades del 0,01 % al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,05 % al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total en la etapa de polimerización de injerto). Los agentes reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo alquilmercaptanos tal como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, α -metilestireno dimérico y/o terpinoleno.

La temperatura de polimerización en la realización de las etapas asciende preferentemente a de 25 °C a 160 °C, en particular a de 40 °C a 90 °C.

50 Los emulsionantes adecuados se han indicado anteriormente. A este respecto puede trabajarse según la conducción de temperatura habitual, por ejemplo de manera isotérmica; preferentemente, sin embargo, se realiza la polimerización de injerto de modo que la diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción asciende al menos a 10 °C, preferentemente al menos a 15 °C y de manera especialmente preferente al menos a 20 °C. Más preferentemente aumenta la temperatura en el transcurso de la polimerización al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C o al menos 20 °C, a modo de ejemplo desde una temperatura de 55 a 65 °C hasta una temperatura de 75 a 85 °C. Sin embargo puede mantenerse también una temperatura, aproximadamente una temperatura en el intervalo de 55 a 85 °C.

60 Las condiciones de reacción pueden ser opcionalmente en la etapa (iii) y etapa (iv) iguales, similares o distintas.

La polimerización en emulsión se realiza preferentemente en el intervalo de 30 min a dos días, más preferentemente en el intervalo de 1 a 24 h, en particular de 2 a 10 h, a modo de ejemplo de 3 a 7 h. A esto puede seguir un tiempo de polimerización posterior sin alimentación de monómeros adicional para elevar el rendimiento de reacción.

65 Los polímeros de injerto P-I y/o P-II pueden secarse opcionalmente tras la reacción de polimerización de injerto, por ejemplo a una temperatura de 50 a 200 °C, preferentemente de 100 a 200 °C, en particular de 150 a 190 °C. El

proceso de secado puede durar de 5 min a 24 h, preferentemente de 10 min a 12 h, en particular de 15 min a 1 h.

5 Los cauchos de injerto P-I y P-II sintetizados así en la polimerización en emulsión se procesan posteriormente entonces de acuerdo con la invención, precipitándose de manera conjunta los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de su mezcla de P-I/P-II. Para proteger los cauchos de injerto durante el procesamiento posterior (que comprende las etapas (v)-(ix) del mezclado de las emulsiones, de la precipitación conjunta de los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de la emulsión mezclada (mezcla de P-I/P-II), de la separación, del secado y del mezclado de los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta (por tanto de la mezcla P-I/P-II) con al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III y opcionalmente otros componentes) frente al daño térmico y para poder realizar el procesamiento de manera segura y sin peligro, puede añadirse mediante mezclado opcionalmente aditivos protectores antes o durante una o varias cualesquiera de las etapas (v), (vi), (vii), (viii) y/o (ix). A modo de ejemplo pueden añadirse mediante mezclado uno o más antioxidantes (por ejemplo uno o varios antioxidantes fenólicos) y/o otras sustancias discrecionales, que elevan la estabilidad térmica de los cauchos de injerto. Éstos pueden añadirse en forma de una o varias emulsiones o dispersiones a los cauchos de injerto P-I y P-II y pueden mezclarse mediante 15 agitación con los últimos.

Opcionalmente puede/pueden coagularse el caucho de injerto P-I y/o el caucho de injerto P-II también con agentes discrecionales. Por ejemplo puede coagularse mediante una solución de electrolito (por ejemplo una solución de sal, una solución de ácido o una solución de sal y ácido). A modo de ejemplo puede coagularse por medio de una 20 solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico (por ejemplo que contiene un 1 % en peso de sulfato de magnesio y un 0,07 % en peso de ácido sulfúrico en agua). Según esto puede ascender la proporción de caucho de injerto P-I o bien P-II en la dispersión precipitada a aproximadamente del 5 % al 50 % en peso, preferentemente a del 10 % al 30 % en peso, en particular a del 15 % al 20 % en peso.

25 A modo de ejemplo puede disponerse la solución de electrolito y puede añadirse el caucho de injerto P-I o bien P-II. Entonces puede calentarse opcionalmente, por ejemplo hasta una temperatura de 50 a 99 °C, preferentemente de 80 a 99 °C, en particular de 90 a 98 °C. A modo de ejemplo está expuesta la coagulación en la parte de ejemplos experimental mencionada a continuación.

30 La etapa (v) del mezclado de las emulsiones que contienen los cauchos de injerto P-I y P-II puede realizarse de manera discrecional. Preferentemente, el mezclado es un mezclado homogéneo de los cauchos de injerto P-I y P-II. Esto puede realizarse a modo de ejemplo mediante mezcladora estática, agitación y/o sacudida.

Opcionalmente puede comprender la etapa (v) del mezclado de las emulsiones que contienen los cauchos de injerto P-I y P-II también la primera o nueva coagulación. Por ejemplo puede coagularse mediante una solución de electrolito (por ejemplo una solución de sal, una solución de ácido o una solución de sal y ácido). A modo de ejemplo puede coagularse por medio de una solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico (por ejemplo que contiene del 0,5 % al 2 %, en particular del 0,75 % al 1,5, % en peso de sulfato de magnesio y opcionalmente hasta el 0,2 %, en particular del 0,5 % al 0,1, % en peso de ácido sulfúrico, a modo de ejemplo el 1 % en peso de sulfato de magnesio y el 0,07 % en peso de ácido sulfúrico en agua). A este respecto puede ascender la proporción total de caucho de injerto P-I y P-II (por tanto de la mezcla de P-I/P-II) en la dispersión precipitada a aproximadamente del 5 % al 50 % en peso, preferentemente a del 10 % al 30 % en peso, en particular a del 15 % al 20 % en peso. 40

45 La etapa (vi) de la precipitación conjunta de los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de la emulsión que comprende estos cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) puede realizarse con agentes discrecionales, conocidos en el estado de la técnica.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende: 50

a) con mezclado simultáneo mediante agitación, la acción de soluciones acuosas de electrolito, preferentemente aquéllas que contienen:

una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de dos o más de los mismos y/o uno o más ácidos, en particular ácido sulfúrico y/o ácido acético; 55

b) la acción de temperaturas de 20 a 150 °C, preferentemente de 40 a 100 °C, en particular de 45 a 99 °C;

c) la acción de fuerzas de cizallamiento; y/o

d) secado, en particular secado por pulverización.

60 Más preferentemente, la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende con mezclado simultáneo mediante agitación una acción de soluciones acuosas de electrolito, preferentemente aquéllas que contienen: una o más sales, en particular una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de dos o más de los mismos y/o uno o más ácidos, en particular ácido sulfúrico y/o ácido acético. 65

De acuerdo con una forma de realización preferente, la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi)

comprende, con mezclado simultáneo mediante agitación, una acción de soluciones acuosas de electrolito, que contienen una o más sales y uno o más ácidos.

5 De acuerdo con otra forma de realización preferente, la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende, con mezclado simultáneo mediante agitación, una acción de soluciones acuosas de electrolito, preferentemente aquéllas que contienen una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga) o mezclas de dos o más de los mismos y al menos uno de los ácidos ácido sulfúrico y ácido acético.

10 De acuerdo con una forma de realización preferente se coagula y/o se precipita de manera conjunta por medio de una solución de electrolito que contiene sulfato de magnesio, preferentemente por medio de una solución de electrolito que contiene del 0,5 % al 2 %, en particular del 0,75 % al 1,5 % en peso de sulfato de magnesio y opcionalmente hasta el 0,2 %, en particular del 0,5 % al 0,1, % en peso de ácido sulfúrico, a modo de ejemplo el 1 % en peso de sulfato de magnesio y el 0,07 % en peso de ácido sulfúrico en agua.

15 Preferentemente, la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende, con mezclado simultáneo mediante agitación, una acción de soluciones acuosas de electrolito, que contienen una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga) o mezclas de dos o más de los mismos y ácido sulfúrico.

20 La precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) mediante acción de una o más soluciones acuosas de electrolito puede realizarse de manera continua o en intervalos.

25 En el caso del modo de conducción continua puede tener lugar la precipitación al menos en uno, preferentemente en al menos dos, de manera especialmente preferente en al menos tres y de manera muy especialmente preferente en al menos cuatro recipientes agitadores accionados de manera continua.

30 La precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) puede realizarse a cualquier temperatura adecuada. Preferentemente se realiza esta etapa (vi) en un intervalo de temperatura de 20 a 150 °C. Más preferentemente se realiza esta etapa (vi) en un intervalo de temperatura de 40 a 100 °C. De manera especialmente preferente se realiza esta etapa (vi) en un intervalo de temperatura de 45 a 99 °C.

35 A la etapa de la precipitación conjunta de los cauchos de injerto P-I y P-II (a partir de su mezcla de P-I/P-II) le sigue la etapa de la separación de los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta mediante filtración o centrifugación (etapa (vii)). Según esto se separan los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta (en gran parte) del medio de reacción (por ejemplo de una solución acuosa de electrolito). La filtración puede ser opcionalmente filtración o filtración a vacío. Opcionalmente puede separarse también mediante una combinación de filtración y centrifugación. Debido a ello se obtiene una mezcla de cauchos de injerto humedecida con agua que contiene P-I y P-II.

40 En una etapa (viii) que sigue a esto se seca entonces la mezcla de cauchos de injerto humedecida (con agua) que contiene P-I y P-II. Esto puede realizarse a modo de ejemplo por medio de un armario de secado con ventilación forzada o a vacío. El secado puede realizarse a modo de ejemplo a una temperatura de 50 a 200 °C, preferentemente a una temperatura de 50 a 100 °C.

45 Tal como se ha mencionado anteriormente, además de los cauchos de injerto P-I y P-II (usados como su mezcla de P-I/P-II) y del uno o varios copolímeros libres de caucho P-III pueden añadirse en la etapa (ix) del mezclado de los componentes entre sí opcionalmente también uno o más componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo y/o uno o más aditivos D. Los componentes pueden mezclarse según esto en forma secada completamente o en gran parte. Como alternativa puede realizarse un mezclado también en forma húmeda o en forma de humedad residual.

50 La etapa (ix) del mezclado de los componentes entre sí puede realizarse en principio de cualquier manera adecuada para ello y a cualquier temperatura adecuada. Preferentemente se realiza el mezclado de los componentes entre sí a una temperatura de 100 °C a 400 °C, más preferentemente de 150 °C a 350 °C, en particular de 200 °C a 300 °C. Como alternativa es posible también la preparación de mezcla a una temperatura de 15 °C a 100 °C, a modo de ejemplo a (aproximadamente) 20 °C. A modo de ejemplo pueden mezclarse entre sí los componentes entre sí en un reactor amasador opcionalmente calentado (por ejemplo amasadora interna), una prensa extrusora opcionalmente calentada o un husillo de doble eje opcionalmente calentado. Un mezclado con temperatura elevada puede designarse según esto también como preparación de mezcla en fundido o bien extrusión en fundido. La etapa (ix) del mezclado de los componentes entre sí puede realizarse sucesivamente o de manera simultánea. Por tanto pueden añadirse los componentes todos al mismo tiempo o pueden añadirse uno detrás de otro.

65 De acuerdo con una forma de realización muy preferentemente, el procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica F comprende las siguientes etapas:

(i) facilitar al menos un látex de polibutadieno C de acuerdo con la presente invención (en particular tal como se ha descrito anteriormente en relación con la masa moldeable termoplástica F);

(ii) preparar al menos un látex de polibutadieno A y al menos un látex de polibutadieno B, en cada caso de acuerdo con la presente invención (en particular tal como se ha descrito anteriormente en relación con la masa moldeable termoplástica F) mediante polimerización por simiente en el látex de polibutadieno C de la etapa (i);

(iii) preparar un caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en presencia de los látex de polibutadieno A y B de la etapa (ii), donde se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los látex de polibutadieno A y B y la masa de los monómeros de la alimentación de monómeros en el intervalo de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros asciende a del 65 % al 75 % en peso;

(iv) preparar un caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión realizada por medio de iniciación con persal inorgánica de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en presencia del látex de polibutadieno C, donde se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua al látex de polibutadieno C y la masa de los monómeros de la alimentación de monómeros en el intervalo de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros asciende a del 65 % al 75 % en peso;

(v) mezclar las emulsiones de los cauchos de injerto P-I y P-II de las etapas (iii) y (iv);

(vi) precipitar de manera conjunta los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de la emulsión que comprende estos cauchos de injerto P-I y P-II de la etapa (v);

(vii) separar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta de la etapa (vi) mediante filtración o centrifugación;

(viii) secar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta separados de la etapa (vii); y

(ix) mezclar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta secados de la etapa (viii) con al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 a de 200 a 300 °C,

donde la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende (con mezclado simultáneo mediante agitación) la acción de soluciones acuosas de electrolito, preferentemente aquéllas que contienen:

una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de dos o más de los mismos y/o uno o más ácidos (en particular ácido sulfúrico y/o ácido acético), en particular soluciones de electrolito que contienen sulfato de magnesio;

b) la acción de temperaturas de 45 a 99 °C; y opcionalmente

c) la acción de fuerzas de cizallamiento; y opcionalmente

d) secado.

Un procedimiento de procesamiento preferente tras la precipitación lo representa el mezclado, descrito en el documento EP-A 867 463, de los cauchos de injerto P-I y P-II húmedos (por tanto de la mezcla de P-I/P-II) con una masa fundida de componentes termoplásticos, que contiene polímeros de injerto libre de caucho P-III y opcionalmente componente(s) termoplástico(s) T y/o aditivos D, en un reactor amasador. Como aditivos D pueden usarse según esto aditivos de polímero discretionales conocidos en el estado de la técnica para este fin. Como componentes termoplásticos T pueden usarse según esto resinas termoplásticas discretionales conocidas en el estado de la técnica para este fin. Ejemplos de esto se han mencionado anteriormente.

La masa moldeable termoplástica F obtenida según el procedimiento, que contiene los cauchos de injerto P-I y P-II (por tanto la mezcla de P-I/P-II) así como matriz de copolímero libre de caucho P-III, es incluso de acuerdo con la invención y puede usarse para cualquier fin discrecional. Por ejemplo pueden fabricarse a partir de esto cuerpos moldeados discretionales.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a cuerpos moldeados, que pueden obtenerse (o bien se obtienen) a partir de una masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la presente invención y/o que pueden obtenerse (o bien se obtienen) según un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Los cuerpos moldeados de este tipo pueden fabricarse por ejemplo mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de piezas moldeadas mediante embutición profunda de placas o láminas fabricadas previamente y el procedimiento de inyección trasera de láminas. Ejemplos de tales piezas moldeadas son láminas, perfiles, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos tal como exprimidores, cafeteras automáticas, batidoras; para máquinas de oficina tal como monitores, impresoras, fotocopiadoras; piezas externas e internas de automóviles; placas, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores) así como piezas eléctricas y electrónicas tal como interruptores, clavijas y cajas de enchufe.

En particular pueden usarse las masas moldeables de acuerdo con la invención también para la fabricación de las siguientes piezas moldeadas: piezas de construcción internas para vehículos sobre carriles, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos, piezas externas de carrocería en el sector del automóvil, carcasas de aparatos eléctricos que contienen pequeños transformadores, carcasas para aparatos para el procesamiento y la

transferencia de información, carcasa y revestimiento de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ello, juguetes para niños, elementos de pared planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte térmicamente aislados, dispositivo para el mantenimiento o la manutención de animales pequeños, piezas moldeadas para equipamiento de sanitarios y baños, rejillas para aberturas de ventilación, piezas moldeadas para casetas de jardín y casetas para herramientas, carcasas para herramientas de jardín.

Los ejemplos y las reivindicaciones mostrados en el presente documento explican la invención.

Ejemplos

Caucho de injerto P-I

Se llevaron 30 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica, preparado usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 113 nm (látex de polibutadieno C) mediante polimerización en emulsión por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 299 nm y un contenido en gel del 60 % en peso (látex de polibutadieno A) y 30 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica, preparado usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 113 nm (látex de polibutadieno C, véase a continuación la preparación) mediante polimerización en emulsión por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 371 nm y un contenido en gel del 82 % en peso (látex de polibutadieno B) con agua hasta obtener un contenido en sólidos de aprox. el 27 % en peso, tras lo cual se calentó hasta 60 °C y se mezcló con 0,25 partes en peso de persulfato de potasio (disuelto en agua). Tras esto se dosificaron de manera uniforme 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno, del 25,5 % en peso de acrilonitrilo y 0,12 partes en peso de tercdodecilmercaptano en el intervalo de 5 horas.

De manera paralela a esto se dosificaron 1,3 partes en peso (calculadas como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resinico (producto comercial Burez DRS S70 E, de la empresa Lawter BVBA, B-9130 Kallo, Bélgica (datos de especificación: índice de acidez: 11 mg de KOH/g, contenido en ácido abiético: < 1 %, contenido en ácido deshidroabiético: 38 %), disuelto en agua ajustada de manera alcalina) durante un espacio de tiempo de 5 horas y se dosificaron 0,25 partes en peso de persulfato de potasio (disuelto en agua) igualmente durante un espacio de tiempo de 5 horas. En el transcurso de las primeras 3 horas se elevó la temperatura de reacción de 60 °C hasta 81 °C. Tras la finalización de todas las dosificaciones siguió un tiempo de reacción posterior de dos horas a 81 °C. A continuación se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en un armario de secado con ventilación forzada a 180 °C, durante 23 minutos) del caucho de injerto ascendía al 34,9 % en peso.

A una cantidad parcial del caucho de injerto se añadió 1,0 parte en peso de un antioxidante fenólico (Irganox 1076, BASF SE) con respecto al sólido del caucho de injerto y se mezcló. A continuación se coaguló con una solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico. La concentración del sulfato de magnesio en la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico ascendía al 1 % en peso y la concentración del ácido sulfúrico ascendía al 0,07 % en peso. La concentración del caucho de injerto P-I en la dispersión precipitada ascendía al 16 % en peso. La coagulación se realizó, disponiéndose la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico y añadiéndose el caucho de injerto estabilizado con agitación y calentándose a continuación hasta 95 °C.

El caucho de injerto P-I se separó mediante filtración a vacío de la fase acuosa y se lavó con 1000 partes en peso de agua fría (aprox. 20 °C). El polvo húmedo resultante se secó a 70 °C en un armario de secado con ventilación forzada hasta obtener una humedad residual < 1 % en peso (determinación gravimétrica).

Caucho de injerto P-II

Se llevaron 51,5 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica, preparado usando látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 49 nm mediante polimerización por simiente por radicales, con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 113 nm y un contenido en gel del 91 % en peso (látex de polibutadieno C, véase a continuación la preparación) con agua hasta obtener un contenido en sólidos de aprox. el 27 % en peso, tras lo cual se calentó hasta 60 °C y se mezcló con 0,25 partes en peso de persulfato de potasio (disuelto en agua). Tras esto se dosificaron de manera uniforme 48,5 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno, del 25,5 % en peso de acrilonitrilo y 0,10 partes en peso de tercdodecilmercaptano en el intervalo 5 horas, de manera paralela a esto se dosificó 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resinico (producto comercial Burez DRS S70 E, de la empresa Lawter BVBA, B-9130 Kallo, Bélgica (datos de especificación: índice de acidez: 11 mg de KOH/g, contenido en ácido abiético: < 1 %, contenido en ácido deshidroabiético: 38 %), disuelto en agua ajustada de manera alcalina) durante un espacio de tiempo de 5 horas y se dosificaron 0,25 partes en peso de persulfato de potasio (disuelto en agua) durante un espacio de tiempo de 5 horas. En el transcurso de las primeras 3 horas se elevó la temperatura de reacción de 60 °C hasta 81 °C. Tras la finalización de todas las dosificaciones siguió un tiempo de reacción posterior de dos horas a 81 °C y a continuación se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en un armario de secado con ventilación forzada a 180 °C, durante 23 minutos) del caucho de injerto ascendía al 34,2 % en peso.

A una cantidad parcial del caucho de injerto se añadió 1,0 parte en peso de un antioxidante fenólico (Irganox 1076, BASF SE) con respecto al sólido del caucho de injerto y se mezcló. A continuación se coaguló con una solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico. La concentración del sulfato de magnesio en la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico ascendía al 1 % en peso y la concentración del ácido sulfúrico ascendía al 0,07 % en peso.

5 La concentración del caucho de injerto en la dispersión precipitada ascendía al 16 % en peso. La coagulación se realizó, disponiéndose la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico y añadiéndose el caucho de injerto estabilizado con agitación y calentándose a continuación hasta 95 °C. El caucho de injerto P-II se separó mediante filtración a vacío de la fase acuosa y se lavó con 1000 partes en peso de agua fría (aprox. 20 °C). El polvo húmedo resultante se secó a 70 °C en un armario de secado con ventilación forzada hasta obtener una humedad residual < 1

10 % en peso (determinación gravimétrica).

Precipitación conjunta de los cauchos de injerto P-I y P-II

Se mezclaron mediante agitación cantidades parciales de los cauchos de injerto P-I y P-II en la relación en peso de P-I:P-II de 57,53 : 42,47 (calculada como sólido), de manera que se produjo la mezcla de P-I/P-II. A esta mezcla se añadió un 1,0 % en peso de un antioxidante fenólico (Irganox 1076, BASF SE) con respecto al sólido de la mezcla de cauchos de injerto que contiene los cauchos de injerto P-I y P-II y se mezcló. A continuación se coaguló con una solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico. La concentración del sulfato de magnesio en la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico ascendía al 1 % en peso y la concentración del ácido sulfúrico ascendía al 0,07 % en

15 peso. La concentración de la mezcla de cauchos de injerto que contiene los cauchos de injerto P-I y P-II en la dispersión precipitada ascendía al 16 % en peso. La coagulación se realizó, disponiéndose la solución de sulfato de magnesio/ácido sulfúrico y añadiéndose la mezcla de cauchos de injerto estabilizada que contiene los cauchos de injerto P-I y P-II (mezcla de P-I/P-II) con agitación y calentándose a continuación hasta 95 °C. Los cauchos de injerto P-I y P-II se separaron mediante filtración a vacío de la fase acuosa y se lavaron con 1000 partes en peso de agua.

20 El polvo húmedo resultante se secó a 70 °C en un armario de secado con ventilación forzada hasta obtener una humedad residual < 1 % en peso (determinación gravimétrica).

25

Matriz de copolímero libre de caucho P-III

30 El copolímero estadístico de estireno/acrilonitrilo (relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 73:27) con una masa molar promediada en peso M_w de 106.000 g/mol y una masa molar promediada en número M_n de 15.000 g/mol, se obtuvo mediante polimerización en solución por radicales con iniciación peroxídica, determinándose las masas molares M_w y M_n mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como disolventes y poliestireno para la calibración, así como un contenido en oligómeros con una masa molar inferior a 1000 g/mol del 1,0 % en

35 peso, igualmente determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como disolvente y poliestireno para la calibración. Con respecto a los oligómeros en el copolímero estadístico de estireno/acrilonitrilo véase: K. Kirchner, H. Schlapkohl, Makromol. Chem. 177 (1976) 2031-2042, "The Formation of Oligomers in the Thermal Copolymerisation of the Styrene/Acrylonitrile-System".

40 Los componentes de polímero anteriormente descritos se mezclaron para dar las masas moldeables F1-F4 en las proporciones indicadas en la tabla 1, 2 partes en peso de etilenbisestearilamida, 0,30 partes en peso de estearato de magnesio y 0,15 partes en peso de un polidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 Centistokes (cSt) en una prensa extrusora ZSK 25 (fabricante Coperion) y se procesaron tras la granulación para dar cuerpos moldeados.

45 En particular se determinaron los siguientes datos:

- Resistencia al choque en la probeta entallada a temperatura ambiente (a TA) según la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m²)
- Resistencia al choque a temperatura ambiente (a TA) según la norma ISO 180/1U (unidad: kJ/m²)
- 50 ◦ Capacidad de flujo termoplástico (MVR (220/10) a 220 °C y 10 kg de carga según la norma ISO 1133, unidad: cm³/10 min)
- Propiedades de un ensayo de tracción según la norma EN ISO 527-1:19961

- módulo de elasticidad de tracción, módulo E_t (unidad MPa)
- 55 • resistencia a la tracción σ_M (unidad MPa)
- tensión de rotura σ_B (unidad MPa)

- Índice de amarilleado según el procedimiento ASTM E313-96
- Brillo a 20 ° según la norma DIN 67530
- 60 ◦ La calidad de superficie se determinó mediante medición del número de manchas en el intervalo < 250 μm , 250 - 400 μm y > 400 μm (unidad 1/m²), significando un número de manchas más pequeño un mejor resultado. Para ello se realizaron estudios de superficie con una prensa extrusora Collin tipo 25 x 25 L/D y cámara OCS añadida, tipo FSA100 (empresa OCS Optical Control Systems GmbH, Wullener Feld 24, 58454 Witten, Alemania) con una resolución de 50 μm . El material se fundió para ello, se extruyó mediante una boquilla de ranura ancha de 150
- 65 mm con un espacio entre boquillas de 2,0 mm, se condujo mediante varios rodillos guía y se enrolló como banda

sobre un rollo. A este respecto, la banda pasó por la cámara, donde se analizaron cuantitativamente en la luz incidente las partículas sobre la superficie. El área inspeccionada, en la que se midió el número de manchas, ascendía a este respecto a 1,0 m².

- 5 Las normas DIN, ASTM e ISO mencionadas en el presente documento son preferentemente las versiones más actualizadas en abril de 2015.

- 10 Con los resultados de prueba de las masas moldeables F1-F4 se encontró de manera sorprendente que las composiciones de polímero de acuerdo con la invención F1 y F3 presentaban una mejor resistencia al choque en la probeta entallada y resistencia al choque con al mismo tiempo calidad de superficie mejorada con propiedades por lo demás comparables que las masas moldeables no de acuerdo con la invención F2 y F4.

Tabla 1 (Composición y datos de prueba de las masas moldeables F1-F4)

Masas moldeables		F1	F2	F3	F4
		de acuerdo con la invención	comparación	de acuerdo con la invención	comparación
Composición					
Caucho de injerto P-I	[partes en peso]		17,259		23,012
Caucho de injerto P-II	[partes en peso]		12,741		16,988
Suma de cauchos de injerto P-I y P-II	[partes en peso]		30,000		40,000
Mezcla precipitada de manera conjunta de los cauchos de injerto P-I y P-II	[partes en peso]	30,000		40,000	
Matriz de copolímero libre de caucho P-III	[partes en peso]	70,000	70,000	60,000	60,000
Etilenbisestearilamida	[partes en peso]	2,00	2,00	2,00	2,00
Estearato de magnesio	[partes en peso]	0,30	0,30	0,30	0,30
Polidimetilsiloxano [1000 cSt]	[partes en peso]	0,15	0,15	0,15	0,15
Suma	[partes en peso]	102,450	102,450	102,450	102,450
Resistencia al choque en la probeta entallada a temperatura ambiente (a TA)	[kJ/m ²]	13,8	12,5	22,3	19,8
Resistencia al choque a temperatura ambiente (a TA)	[kJ/m ²]	43,9	37,0	97,1	45,0
MVR (220 °C/10 kg)	[ml/10 min]	40,2	38,4	25,8	26,9
Módulo de elasticidad de tracción E _t	[MPa]	2478	2481	2138	2148
Resistencia a la tracción σ _M	[MPa]	46,7	46,7	41,5	41,8
Tensión de rotura σ _B	[MPa]	44,2	42,6	32,9	35,6
Número de manchas < 250 μm	[1/m ²]	112	154	94	120
Número de manchas 250-400 μm	[1/m ²]	67	105	71	113
Número de manchas > 400 μm	[1/m ²]	34	42	43	70
Brillo 20 °		96,2	96,9	95,7	95,6
Índice de amarilleado		33,1	33,4	32,2	34,2

REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica F que contiene:

5 I) al menos un caucho de injerto P-I obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida en presencia de:

10 al menos un látex de polibutadieno A con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y al menos un látex de polibutadieno B con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm, donde los látex de polibutadieno A y B se obtuvieron por medio de polimerización por simiente partiendo de un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm (como látex de simiente);

15 II) al menos un caucho de injerto P-II obtenido mediante polimerización en emulsión con iniciación con persal inorgánica y polimerización de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia del látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm;

20 III) al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de estireno:acrilonitrilo de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, IV) opcionalmente uno o varios componentes termoplásticos T no constituidos por monómeros de vinilo; y V) opcionalmente uno o varios aditivos D,

25 donde los cauchos de injerto P-I y P-II se procesan mediante precipitación conjunta de una mezcla de las respectivas emulsiones que contienen PI y P-II.

2. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

30 el caucho de injerto P-I se obtuvo mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en los látex de polibutadieno A y B; el caucho de injerto P-II se obtuvo mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35 en el látex de polibutadieno C; y/o

35 la matriz de copolímero libre de caucho P-III es un copolímero de estireno-acrilonitrilo en la relación en peso de 80:20 a 65:35.

3. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el látex de polibutadieno A presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 240 a 320, en particular de 250 a 310 nm, y un contenido en gel del 30 % al 80 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso, en particular del 45 % al 70 % en peso.

4. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el látex de polibutadieno B presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 350 a 470, en particular de 360 a 460 nm, y un contenido en gel del 50 % al 95 % en peso, en particular del 55 % al 90 % en peso.

45 5. Masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el látex de polibutadieno C presenta un diámetro de partícula promedio d_{50} de 20 a 210 nm, en particular de 30 a 200 nm, y un contenido en gel del 30 % al 98 % en peso, preferentemente del 40 % al 95 % en peso, en particular del 50 % al 92 % en peso.

50 6. Masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los látex de polibutadieno A, B y C en cada caso están constituidos por:

55 del 50 % al 100 % en peso, preferentemente del 80 % al 100 % en peso, en particular del 90 % al 99 % en peso, de butadieno; y del 0 % al 50 % en peso, preferentemente del 0 % al 20 % en peso, en particular del 1 % al 10 % en peso, de monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno, preferentemente monómeros seleccionados del grupo que está constituido por estireno, acrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alfa-metilestireno, alquilestirenos C_{1-4} , acrilatos de alquilo C_{1-8} , metacrilatos de alquilo C_{1-8} , diacrilatos de alquilestireno, dimetacrilatos de alquilestireno, divinilbenceno y combinaciones de dos o más de los monómeros mencionados, en particular estireno y/o acrilonitrilo.

60 7. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación en peso de los sólidos de los látex de polibutadieno A:B asciende a de 90:10 a 10:90, preferentemente a de 80:20 a 20:80, en particular a de 60:40 a 40:60.

8. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la relación en peso de los cauchos de injerto P-I:P-II asciende a de 90:10 a 10:90, preferentemente a de 80:20 a 20:80, en particular a de 70:30 a 35:65.

5 9. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que los cauchos de injerto P-I y P-II en cada caso están constituidos por:

10 del 15 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 50 % en peso, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida; y del 40 % al 85 % en peso, en particular del 50 % al 80 % en peso, de los látex de polibutadieno.

15 10. Masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la iniciación con persal inorgánica comprende en cada caso la adición de una o varias sales seleccionadas del grupo que está constituido por persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio o mezclas de dos o más de los mismos, en particular persulfato de sodio y/o de potasio.

20 11. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica F que comprende las siguientes etapas:

(i) facilitar al menos un látex de polibutadieno C con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 10 a 220 nm;
 (ii) preparar al menos un látex de polibutadieno A con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 230 a 330 nm y al menos un látex de polibutadieno B con un diámetro de partícula promedio d_{50} de 340 a 480 nm mediante polimerización por simiente en el látex de polibutadieno C de la etapa (i);
 25 (iii) preparar un caucho de injerto P-I mediante polimerización en emulsión, realizada por medio de iniciación con persal inorgánica, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia de los látex de polibutadieno A y B de la etapa (ii);
 30 (iv) preparar un caucho de injerto P-II mediante polimerización en emulsión, realizada por medio de iniciación con persal inorgánica, de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno, y donde acrilonitrilo puede sustituirse total o parcialmente por metacrilato de metilo o N-fenilmaleinimida, en presencia del látex de polibutadieno C;
 (v) mezclar las emulsiones de los cauchos de injerto P-I y P-II de las etapas (iii) y (iv);
 35 (vi) precipitar de manera conjunta los cauchos de injerto P-I y P-II a partir de la emulsión que comprende estos cauchos de injerto P-I y P-II de la etapa (v);
 (vii) separar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta de la etapa (vi) mediante filtración o centrifugación;
 (viii) secar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta separados de la etapa (vii); y
 40 (ix) mezclar los cauchos de injerto P-I y P-II precipitados de manera conjunta secados de la etapa (viii) con al menos una matriz de copolímero libre de caucho P-III de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95:5 a 50:50, donde estireno puede sustituirse total o parcialmente por alfa-metilestireno a 200 a 300 °C.

45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, donde la masa moldeable termoplástica F preparada presenta las características de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

50 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, donde en la etapa (iii) y/o (iv) de la preparación de un caucho de injerto P-I y/o P-II se añaden monómeros de estireno y monómeros de acrilonitrilo de manera continua a los látex de polibutadieno A y B o bien al látex de polibutadieno C, preferentemente ascendiendo la masa de los monómeros de la alimentación de monómeros en el intervalo de la primera mitad del tiempo de alimentación de monómeros a del 55 % al 90 % en peso, más preferentemente a del 60 % al 80 % en peso, en particular a del 65 % al 75 % en peso.

55 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, donde la precipitación conjunta de acuerdo con la etapa (vi) comprende:

a) con mezclado simultáneo mediante agitación, la acción de soluciones acuosas de electrolito, preferentemente aquéllas que contienen:

60 una o más sales seleccionadas del grupo que está constituido por sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de dos o más de los mismos y/o uno o más ácidos, en particular ácido sulfúrico y/o ácido acético;

b) la acción de temperaturas de 20 a 150 °C, preferentemente de 40 a 100 °C, en particular de 45 a 99 °C;

65 c) la acción de fuerzas de cizallamiento; y/o

d) secado.

15. Cuerpo moldeado que puede obtenerse a partir de una masa moldeable termoplástica F de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o de una masa moldeable termoplástica F que puede obtenerse según un procedimiento de las reivindicaciones 11 a 14.