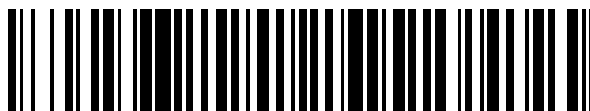


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 000**

51 Int. Cl.:

C08F 236/12 (2006.01)

B01D 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2016 PCT/EP2016/050082**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124342**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2016 E 16700391 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3253809**

54 Título: **Composiciones que contienen microgeles basados en NBR**

30 Prioridad:

05.02.2015 EP 15153876

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

29.10.2019

73 Titular/es:

ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Alte Heerstrasse 2

41540 Dormagen, DE

72 Inventor/es:

SCHMIDT, UDO;

KOHL, CHRISTOPHER;

ZHOU, JIAWEN y

FRÜH, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 000 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

Composiciones que contienen microgeles basados en NBR

5 La presente invención se refiere a composiciones sólidas que contienen copolímeros especiales con partículas primarias reducidas en forma espolvoreable, a su respectiva producción, así como a su respectivo empleo, en especial en composiciones duroplásticas.

En el documento US2006/0079609 se describe el empleo de partículas poliméricas reticuladas, obtenidas mediante polimerización en emulsión, en la modificación de resinas epoxi termoendurecibles. Como posibilidad de elaboración de estas partículas se describe exclusivamente la coagulación. Como se describe a continuación y se muestra en la parte de ejemplos, los coagulados no cumplen los requisitos necesarios para la solución del problema.

10 El documento CN103421143 describe la polimerización en emulsión de un caucho en una dispersión de partículas inorgánicas y la subsiguiente elaboración mediante secado por pulverización. No se describe la producción de partículas poliméricas reticuladas, funcionales, estables dimensionalmente, tampoco una aplicación del material obtenido.

15 El empleo de los denominados microgeles en composiciones duroplásticas es conocido en sí y se describe, a modo de ejemplo, en el documento EP1674501. Los efectos descritos en la misma se basan en una dispersión especial de los microgeles en los precursores de producción de duroplásticos por medio de un homogeneizador de alta presión. En el caso del homogeneizador de alta presión se trata de un aparato que, en su válvula de homogeneizado, divide los aglomerados de partículas de microgel mezclados en el precursor de duroplásticos en agregados y/o partículas primarias. Los aglomerados son unidades separables físicamente, en cuya dispersión no se efectúa una
20 modificación del tamaño de partícula primaria. El producto a homogeneizar entra en la válvula de homogeneizado con velocidad lenta, y se acelera a altas velocidades en la ranura de homogeneizado. La dispersión se efectúa tras la ranura, principalmente en base a turbulencias y cavitación (William D. Pandolfe, Peder Baekgaard, Marketing Bulletin de la firma APV Homogeniser Group - "High-pressure homogenisers processes, product and applications").

25 En el homogeneizador de alta presión es desfavorable que no se trate de un aparato que se emplea normalmente para la dispersión de partículas elastoméricas y, por consiguiente, no está difundido en el sector. Por lo demás, en el paso a través de la válvula se produce un fuerte calentamiento del material con picos de temperatura elevados, lo que alberga el peligro de reticulación no deseada, así como de deterioro del material. Ya que la dispersión completa requiere varios pasos a través del homogeneizador, este peligro aumenta de nuevo. Mediante el empleo del homogeneizador de alta presión aumenta drásticamente en total el gasto en instalaciones, así como la cantidad de
30 trabajo y el requisito de tiempo para la producción de composiciones duroplásticas.

En el documento WO2009/098305 se describe otra forma de aplicación. El documento WO 2009098305 enseña la modificación de poliamidas mediante geles de caucho desecados por pulverización a base de NBR, que se obtienen mediante secado por pulverización del látex. Sin embargo, el diámetro de partícula de los geles descritos en el mismo se sitúa en 2 a 300 µm. En las partículas descritas es desfavorable su proporción superficie a volumen, peor
35 en comparación con las composiciones según la invención, de lo que resulta una menor eficacia con la misma dosificación respecto a porcentajes en peso. Esto conduce a cantidades de empleo relativamente elevadas para obtener los efectos deseados.

Si bien se describen también microgeles con partículas primarias menores mediante polimerización en emulsión, a modo de ejemplo en el documento EP1674501, mencionado anteriormente, los tipos de SBR reticulados
40 directamente, descritos en el mismo de manera ejemplar, no se pueden producir en una forma apropiada, a modo de ejemplo como granulados de pulverización para una ligera incorporación en el medio de aplicación duroplástico.

En el documento WO2014/174068 se describen microgeles basados en NBR, que se incorporan en PVC por medio de extrusora. Éstos se presentan como grumos coagulados, o bien en la forma disponible únicamente a escala industrial como pacas prensadas, y tampoco son apropiados para la incorporación simple y continua en
45 duroplásticos, como los microgeles del documento EP1674501. Tampoco cumplen los requisitos en capacidad de deslizamiento, que se explican aún a continuación. La tarea era poner a disposición aditivos que se puedan incorporar fácilmente en composiciones termoplásticas, en especial para la mejora de la tenacidad al impacto. Una de las tareas según la invención es mejorar las propiedades de materiales sintéticos mediante adición de microgeles, de modo que se mejoren sus propiedades, como tenacidad al impacto y absorción de energía hasta
50 rotura, mientras que las demás propiedades, como resistencia mecánica, temperatura de transición vítrea y módulo E, se mantienen en la medida de lo posible. Otra tarea de la presente invención era poner a disposición microgeles que se pueden dispersar en materiales sintéticos con bajo gasto en instalaciones y eficacia elevada. Un bajo gasto en instalaciones significa, por ejemplo, que el empleo de un disolvedor, disolvedor de vacío, un carro de cilindros,

5 una extrusora o un mezclador interno, u otros instrumentos extendidos en la industria para la producción de mezclas, es suficiente para producir una dispersión homogénea de partículas de microgel hasta las partículas primarias en el intervalo de tiempos de mezclado habituales. Se obtiene una eficacia elevada si el material se puede dosificar de manera sencilla y continua, ya que éste se presenta, a modo de ejemplo, en forma espolvoreable, tiende escasamente a la formación de bloques, presenta una alta densidad aparente y buena calidad uniforme (sin grumos, sin adherencia, sin coloraciones).

La invención se refiere a composiciones particuladas, sólidas a 20°C, que contienen al menos un copolímero a base de al menos los siguientes comonómeros a) a d)

a) dieno conjugado,

10 b) nitrilo α,β -insaturado,

c) al menos un comonómero polifuncional polimerizable a través de radicales y

d) al menos un comonómero funcionalizado con grupos carboxi, hidroxi, epoxi y/o amino, polimerizable por vía radicalaria,

15 que poseen un diámetro de partícula medio de las partículas primarias de 5 a 500 nm, y presentan, en caso dado, un agente separador, caracterizado por que estas composiciones presentan una capacidad de deslizamiento según la norma EN DIN 6186:1998 (diámetro de embudo 15 mm) de 33 s como máximo.

El copolímero de la composición según la invención es elastómero, y también se denomina microgel a continuación. El concepto "sólido" en el sentido de la presente invención significa preferentemente que la composición presenta una viscosidad dinámica de más de 1000 Pas a 20°C y 1 bar de presión normal.

20 Componente a)

El dieno conjugado del componente a) puede ser de cualquier naturaleza. Preferentemente se emplean dienos conjugados (C_4 - C_6). Son especialmente preferentes 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno o mezclas de los mismos. En especial son preferentes 1,3-butadieno e isopreno, o mezclas de los mismos. Es muy especialmente preferente 1,3-butadieno.

25 En una forma de realización preferente, el contenido en unidades copoliméricas a base de butadieno del componente a) asciende a 10 hasta 98,5 % en peso, preferentemente a 25 hasta 85 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.

Componente b)

30 Como nitrilo α,β -insaturado se puede emplear cualquier nitrilo α,β -insaturado conocido, son preferentes nitrilos (C_3 - C_5)- α,β -insaturados, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, o mezclas de los mismos. Es especialmente preferente acrilonitrilo.

35 En una forma de realización preferente, el contenido en unidades copoliméricas a base de acrilonitrilo del componente b) asciende a 0,5 hasta 60 % en peso, preferentemente a 5 hasta 55 % en peso, de modo especialmente preferente a 15 hasta 50 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.

Componente c)

40 En una forma de realización preferente, el contenido en unidades copoliméricas a base de componente c) asciende a 0,5 hasta 10 % en peso, preferentemente a 0,5 hasta 8 % en peso, de modo especialmente preferente a 0,5 hasta 5 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas. El componente c) es distinto de los componentes a), b) y d).

El comonómero del componente c) polifuncional polimerizable por vía radicalaria se selecciona preferentemente a partir de monómeros que presentan dos o más grupos funcionales, polimerizables por vía radicalaria, en especial

monómeros di- o poliinsaturados, especialmente compuestos con 2, 3 o 4 dobles enlaces C=C polimerizables, como en especial diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleimida, 2,4-toluilenbis(maleimida), trimelitato de trialilo, acrilamidas, como por ejemplo metilen-bisacrilamida, hexametilen-1,6-bisacrilamida, dietilentriamin-tris-metacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi)etano o acrilato de 2-acrilamidoetilo, así como, de modo muy especialmente preferente, acrilatos, metacrilatos o itaconatos polifuncionales de C₂- a C₁₀-alcoholes polivalentes, en especial etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, en especial 2 a 8 unidades oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita con poliésteres insaturados a partir de di- y polioles alifáticos, así como mezclas de los mismos.

10 Los comonómeros polifuncionales, polimerizables por vía radicalaria, del componente c) se seleccionan de modo más preferente a partir de: divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol y mezclas de los mismos.

15 Los citados monómeros polifuncionales, polimerizables por vía radicalaria, del componente c) sirven en especial para la reticulación en la producción del copolímero de la composición según la invención.

Componente d)

20 En una forma de realización preferente, el contenido en unidades copoliméricas a base de componente d) asciende a 0,5 hasta 20 % en peso, preferentemente a 1 hasta 15 % en peso, de modo especialmente preferente a 1 hasta 10 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas. El componente d) es distinto de los componentes a) a c).

25 Son comonómeros funcionalizados del componente d) preferentes ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (met)acrilatos funcionalizados con amina, como amino-alquil(met)acrilatos primarios, como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo y (met)acrilato de aminobutilo, aminoalquil(met)acrilatos secundarios, en especial terc-butilamino (C₂-C₄)alquil(met)acrilato, acroleína, N-vinil-2-pirrolidina, N-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-alil-urea y N-alil-tiourea, (met)acrilamidas, como (met)acrilamida, (met)acrilamidas mono- o disustituidas con N, (met)acrilatos hidroxifuncionalizados, como metacrilato de hidroxietilo (HEMA), (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilatos de polietilenglicol, como (met)acrilato de hidroxil- o metoxipolietilenglicol, (met)acrilatos de polipropilenglicol, metacrilato de estearilo, monómeros epoxifuncionales, como (met)acrilato de glicidilo, mono- o diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, como mono o diésteres de alquilo preferentemente C₁-C₁₀-alquilo, en especial etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo, alcoxialquilo preferentemente C₂-C₁₂-alcoxialquilo, de modo especialmente preferente C₃-C₈-alcoxialquilo, hidroxialquilo, preferentemente C₁-C₁₂-hidroxialquilo, de modo especialmente preferente C₂-C₈-hidroxialquilo, cicloalquilo, preferentemente C₅-C₁₂-cicloalquilo, de modo especialmente preferente C₆-C₁₂-cicloalquilo, alquilocicloalquilo, preferentemente C₆-C₁₂-alquilocicloalquilo, de modo especialmente preferente C₇-C₁₀-alquilocicloalquilo, arilo, preferentemente C₆-C₁₄-arilo, pudiéndose tratar respectivamente también de ésteres mixtos en el caso de diésteres, y mezclas de los mismos..

Otros monómeros

40 El copolímero de la composición según la invención puede contener además 0 a 20 % en peso de otras unidades estructurales a base de un monómero e) distinto de los componentes a) a d), polimerizable por vía radicalaria. El monómero e) polimerizable por vía radicalaria se selecciona a partir de: estireno, isopreno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, así como tetrafluoretileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno y mezclas de los mismos.

45 En el caso del copolímero de la composición según la invención se trata preferentemente de uno a base de butadieno, acrilonitrilo, trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) y al menos un monómero seleccionado a partir del grupo de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo, vinilpiridina, vinilimidazol y metacrilamida.

50 El copolímero de la composición según la invención es preferentemente un microgel no reticulado mediante radiación de alta energía. En este caso, radiación de alta energía significa radiación convenientemente electromagnética de menos de 0,1 μm .

Las partículas primarias de microgel de la composición según la invención presentan preferentemente una geometría aproximadamente esférica. Se denominan partículas primarias según la norma DIN 53206:1992-08 las partículas de microgel dispersadas en la fase coherente mediante procedimientos físicos apropiados (microscopio electrónico), identificables como individuos (véase, por ejemplo, Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998). Una geometría "aproximadamente esférica" significa que las partículas primarias dispersadas de microgeles forman esencialmente una superficie circular, identificable con un microscopio electrónico en la visión de una sección delgada. De este modo, los microgeles de las composiciones según la invención se diferencian esencialmente de fases de caucho dispersadas generadas mediante los procedimientos "in-situ", que presentan en general una forma irregular. Las partículas de microgel de la composición según la invención mantienen prácticamente sin modificación su forma esférica resultante del procedimiento de producción separado de la fase de caucho de microgel, esencialmente uniforme, en la dispersión durante la producción de la mezcla en el duroplástico. Mediante los procedimientos de dispersión descritos más abajo, la fina distribución de tamaños de partícula de los microgeles en el látex de microgel se puede transferir aproximadamente a la mezcla, ya que en la formación de la composición no se produce prácticamente ninguna modificación de los microgeles ni de su distribución de tamaños de partícula.

Las partículas primarias de microgel de la composición según la invención presentan preferentemente un diámetro de partícula medio de 5 a 500 nm, de modo más preferente de 20 a 400 nm, de modo aún más preferente de 20 a 300 nm, de modo aún más preferente de 20 a 250 nm, de modo aún más preferente 20 a 150 nm, y de modo aún más preferente 30 a 90 nm.

Ya que el diámetro de partícula medio de las partículas primarias de microgeles no se modifica esencialmente en la producción de las composiciones de la invención, el diámetro de partícula promedio de las partículas primarias de microgeles en la composición corresponde también prácticamente al diámetro de partícula medio de las partículas primarias en la dispersión del medio de aplicación, en especial del material sintético duroplástico, o bien una disolución del mismo, una disolución de una mezcla de microgel-termoplástico u otras mezclas disueltas. Éste se puede determinar mediante ultracentrifugado en dispersiones apropiadas a tal efecto según la norma DIN 53206.

En el látex del copolímero producido preferentemente mediante polimerización en emulsión, el tamaño de partícula primaria también se puede determinar de manera aproximada mediante fotodispersión dinámica en una muestra diluida. Son habituales láseres que trabajan a 633 nm (rojo) y a 532 nm (verde). En el caso de fotodispersión dinámica se obtiene un valor medio de la curva de distribución de tamaños de partícula.

El diámetro medio de los microgeles producidos preferentemente mediante polimerización en emulsión se puede ajustar con alta precisión, a modo de ejemplo a $0,1 \mu\text{m}$ (100 nm) $\pm 0,01 \mu\text{m}$ (10 nm), de modo que se obtiene, por ejemplo, una distribución de tamaños de partícula en la que al menos 75 % de todas las partículas de microgel presentan un tamaño entre $0,095 \mu\text{m}$ y $0,105 \mu\text{m}$. Otros diámetros medios de microgeles se pueden producir y emplear con la misma precisión (al menos 75 % de todas las partículas se sitúan alrededor del máximo de la curva integrada de distribución de tamaños de grano (determinada mediante ultracentrifugado) en un intervalo de $\pm 10 \%$ por encima y por debajo del máximo). De este modo se puede ajustar prácticamente de manera exacta la morfología de microgeles de la composición según la invención.

Los microgeles de la composición según la invención presentan preferentemente proporciones insolubles (contenido en gel) en tolueno a 23°C de al menos aproximadamente 70 % en peso, de modo más preferente al menos aproximadamente 80 % en peso, de modo aún más preferente al menos aproximadamente 90 % en peso. El contenido en gel se determina en tolueno a 23°C . A tal efecto se hinchan 250 mg de microgel en 25 ml de tolueno 24 horas bajo agitación a 23°C . Mediante centrifugado con 20.000 rpm se separa y seca la proporción insoluble. El contenido en gel resulta del cociente del residuo desecado y de la pesada, y se indica en porcentaje.

Los microgeles de la composición según la invención presentan preferentemente un índice de hinchamiento en tolueno a 23°C de menos de aproximadamente 80, de modo más preferente de menos de 60, de modo aún más preferente de menos de 40. De este modo, los índices de hinchamiento de los microgeles (Q_i) se sitúan de modo especialmente preferente entre 1-15 y 1-10. El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso de microgel que contiene disolvente hinchado en tolueno a 23°C durante 24 horas (tras centrifugado con 20.000 rpm) y el peso de microgel anhidro:

$Q_i = \text{peso húmedo del microgel} / \text{peso anhidro del microgel}$

Para la determinación del índice de hinchamiento se deja hinchar exactamente 250 mg de microgel en 25 ml de tolueno 24 h bajo agitación. El gel se centrifuga, se pesa en húmedo, y a continuación se seca a 70°C hasta constancia de peso, y se pesa de nuevo.

ES 2 729 000 T3

Los microgeles de la composición según la invención presentan preferentemente temperaturas vítreas T_g de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$, de modo más preferente de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, de modo aún más preferente de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, de modo aún más preferente de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en especial $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 Los microgeles de la composición según la invención presentan preferentemente una amplitud de transición vítrea mayor que 5°C , preferentemente mayor que 10°C , de modo más preferente mayor que 15°C . Por regla general, los microgeles que presentan tal amplitud de transición vítrea no están reticulados de manera completamente homogénea – en contrapartida a microgeles reticulados por radiación de manera completamente homogénea –.

10 La determinación de la temperatura de transición vítrea y de la amplitud de transición vítrea (ΔT_g) de los microgeles se efectúa por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para la determinación de T_g y ΔT_g se realizan dos ciclos de refrigeración/calefacción. T_g y ΔT_g se determinan en el segundo ciclo de calefacción. Para las determinaciones se emplean 10-12 mg del microgel seleccionado en un recipiente de muestras DSC (cubeta de aluminio estándar) de Perkin-Elmer. El primer ciclo DSC se realiza refrigerándose la muestra en primer lugar a -100°C con nitrógeno líquido, y después calentándose a $+150^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de 20 K/min . El segundo ciclo DSC se inicia mediante refrigeración inmediata de la muestra tan pronto se ha alcanzado una temperatura de muestra de $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. La refrigeración se efectúa con una velocidad de aproximadamente 320 K/min . En el segundo ciclo de calefacción se calienta de nuevo la muestra a $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ como en el primer ciclo. La velocidad de calefacción en el segundo ciclo es nuevamente 20 K/min . T_g y ΔT_g se determinan gráficamente en la curva DSC del segundo proceso de calefacción. Para este fin se establecieron tres rectas en la curva DSC. La 1ª recta se establece en la parte de curva de la curva DSC por debajo de T_g , la 2ª recta en la rama de la curva que pasa por T_g con punto de inflexión, y la 3ª recta en la rama de curva de la curva DSC por encima de T_g . De este modo se obtienen tres rectas con dos intersecciones. Ambas intersecciones están caracterizadas respectivamente por una temperatura característica. La temperatura de transición vítrea T_g se obtiene como valor medio de ambas temperaturas, y la amplitud de transición vítrea ΔT_g se obtiene a partir de la diferencia de ambas temperaturas.

25 El contenido en grupos hidroxilo de los microgeles de la composición según la invención se puede determinar mediante reacción con anhídrido acético y titración con KOH del ácido acético liberado en este caso, según la norma DIN 53240 como índice de hidroxilo con la dimensión mg KOH/g de polímero. El índice de hidroxilo de los microgeles de la composición según la invención se sitúa preferentemente en 0,1 a 100, de modo más preferente en 0,5 a 50 mg KOH/g de polímero.

30 En el ámbito de la determinación del índice de hidroxilo se puede determinar igualmente el índice de ácido de los microgeles. A tal efecto, el material de muestra no se hace reaccionar con anhídrido acético, sino que se titra directamente con disolución de KOH, tras lo cual se obtiene el índice de ácido en la dimensión mg KOH/g de polímero. El índice de ácido de los microgeles de la composición según la invención se sitúa preferentemente entre 4 y 100, de modo más preferente entre 5 y 50 mg KOH/g de polímero, en especial de 7,5 a 40 mg KOH/g de polímero.

35 La proporción de agente separador en la masa total de la composición según la invención asciende preferentemente a 0 - 20, de modo más preferente 0 - 15, de modo aún más preferente 1 - 10 %. Las composiciones según la invención poseen preferentemente una densidad aparente de 160 a 600 g/L.

Procedimiento

40 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de las composiciones sólidas según la invención, caracterizado por que se somete al menos los componentes a) a d) a una polimerización en emulsión, y a continuación se seca por pulverización, en caso dado tras adición de un agente separador.

45 La polimerización en emulsión se dirige preferentemente hasta conversiones $\geq 70\%$ en moles, preferentemente $\geq 80\%$ en moles, de modo aún más preferente $\geq 90\%$ en moles, referido a la cantidad total de monómeros empleados. La polimerización se detiene en general al alcanzar conversiones en el intervalo de ≥ 70 a 100% , preferentemente en el intervalo de ≥ 80 a 100% , en especial en el intervalo de ≥ 90 a 100% .

La temperatura de polimerización se sitúa en general en el intervalo de ≥ 5 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente en ≥ 5 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, en especial de 8 a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Emulsionantes:

50 Las polimerizaciones en emulsión se realizan en general bajo empleo de emulsionantes. A tal efecto son conocidos y accesibles para el especialista una gran variedad de emulsionantes. Como emulsionantes se pueden emplear, a

modo de ejemplo, emulsionantes aniónicos, o también emulsionantes neutros. Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos, de modo especialmente preferente en forma de sales hidrosolubles.

5 Como emulsionantes aniónicos se pueden emplear ácidos resínicos modificados, que se obtienen mediante dimerización, desproporción, hidrogenación y modificación de mezclas de ácidos resínicos, que contienen ácido abiético, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido levopimárico. Un ácido resínico modificado especialmente preferente es el ácido resínico sometido a desproporción (Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, tomo 31, páginas 345-355).

10 Como emulsionantes aniónicos también se pueden emplear ácidos grasos. Éstos contienen 6 a 22 átomos de C por molécula. Éstos pueden ser completamente saturados, o también contener uno o varios dobles enlaces en la molécula. Son ejemplos de ácidos grasos ácido caprónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico. Los ácidos carboxílicos se basan habitualmente en aceites o grasas de origen específico, como por ejemplo aceite de castor, semillas de algodón, aceite de cacahuate, aceite de linaza, grasa de coco, aceite de palmiste, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de habas de soja, aceite de pescado y sebo de vacuno, etc. (Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, tomo 13, páginas. 75-108). Los ácidos carboxílicos preferentes se derivan de ácido graso de coco y de sebo de vacuno, y están parcial, o bien completamente hidrogenados.

Tales ácidos carboxílicos a base de ácidos resínicos, o bien ácidos grasos modificados, se emplean como sales de litio, sodio, potasio y amonio hidrosolubles. Son preferentes las sales de sodio y potasio.

20 Además son emulsionantes aniónicos los sulfonatos, sulfatos y fosfatos que están unidos a un resto orgánico. Como resto orgánico entran en consideración compuestos aromáticos alifáticos, aromáticos, alquilados, compuestos aromáticos condensados, así como compuestos aromáticos puenteados con metileno, pudiendo estar adicionalmente alquilados los compuestos aromáticos puenteados con metileno y condensados. La longitud de las cadenas de alquilo asciende a 6 hasta 25 átomos de C. La longitud de las cadenas de alquilo unidas a los compuestos aromáticos se sitúa entre 3 y 12 átomos de C.

25 Los sulfatos, sulfonatos y fosfatos se emplean preferentemente como sales de litio, sodio, potasio y amonio. Son preferentes las sales de sodio, potasio y amonio.

30 Son ejemplos de tales sulfonatos, sulfatos y fosfatos laurilsulfato de Na, alquilsulfonato de Na, alquilarilsulfonato de Na, sales de Na de arilsulfonatos puenteados con metileno, sales de Na de naftalina-sulfonatos alquilados, así como las sales de Na de sulfonatos de naftalina puenteados con metileno, que también pueden estar oligomerizados, situándose el grado de oligomerización entre 2 y 10. Los ácidos naftalinsulfónicos alquilados y los ácidos naftalinsulfónicos puenteados con metileno (y en caso dado alquilados) se presentan habitualmente como mezclas de isómeros, que también pueden contener más de 1 grupo ácido sulfónico (2 a 3 grupos ácido sulfónico) en la molécula. Son especialmente preferentes laurilsulfato de Na, mezclas de alquilsulfonatos de Na con 12 a 18 átomos de C, alquilarilsulfonatos de Na, diisobutilen-naftalina-sulfonato de Na, mezclas de polinaftalina-sulfonato puenteadas con metileno, así como mezclas de arilsulfonato puenteadas con metileno.

40 Los emulsionantes neutros se derivan preferentemente de productos de adición de óxido de etileno y de óxido de propileno en compuestos con hidrógeno suficientemente ácido. A éstos pertenecen, a modo de ejemplo, fenol, fenol alquilado y aminas alquiladas. Los grados de polimerización medios de los epóxidos se sitúan entre 2 y 20. Son ejemplos de emulsionantes neutros nonilfenoles etoxilados con 8, 10 y 12 unidades óxido de etileno. Habitualmente, los emulsionantes neutros no se emplean por separado, sino en combinación con emulsionantes aniónicos.

Son preferentes las sales de Na y K de ácido abiético sometido a desproporción y de ácido graso de sebo parcialmente hidrogenado, así como mezclas de los mismos, laurilsulfato sódico, alquilsulfonatos de Na, alquilbencenosulfonato de sodio, sulfonatos de α -olefina, así como ácidos naftalin-sulfónicos alquilados y puenteados con metileno.

45 Los emulsionantes se emplean preferentemente en una cantidad de 0,2 a 15 partes en peso, preferentemente 0,5 a 12,5 partes en peso, preferentemente 1,0 a 10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de mezcla de monómeros.

50 La polimerización en emulsión se realiza en general bajo empleo de los citados emulsionantes. Si una vez concluida la polimerización se obtienen látices que tienden a la autocoagulación prematura debido a una cierta inestabilidad, los citados emulsionantes se pueden añadir también a los látices para la estabilización adicional. Esto puede resultar necesario en especial antes de la eliminación de monómeros no transformados mediante tratamiento con vapor de agua, así como antes de un almacenamiento del látex, o antes de la realización del secado por pulverización.

Reguladores de peso molecular:

5 La polimerización en emulsión se realiza preferentemente de modo que se reticulan especialmente los microgeles de la composición según la invención. Por lo tanto, en general no es necesario el empleo de reguladores de peso molecular. No obstante, se pueden emplear reguladores de peso molecular. El regulador se emplea entonces habitualmente en una cantidad de 0,01 a 3,5 partes en peso, preferentemente 0,05 a 2,5 partes en peso respecto a 100 partes en peso de mezcla de monómeros. Como reguladores de peso molecular se pueden emplear, a modo de ejemplo, ácidos carboxílicos que contienen mercaptano, alcoholes que contienen mercaptano, xantogenodisulfuros, tiuramdisulfuros, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos ramificados aromáticos o alifáticos, así como también mercaptanos lineales o ramificados. Estos compuestos presentan habitualmente 1 a 20 átomos de carbono (véase Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610-49 (Üraneck, C. A.): "Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization" y D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, páginas 329-381).

Son ejemplos de alcoholes que contienen mercaptano y ácidos carboxílicos que contienen mercaptano monitoetilenglicol y ácido mercaptopropiónico.

15 Son ejemplos de xantogenodisulfuros dimetilxantogenodisulfuro, dietilxantogenodisulfuro y diisopropilxantogenodisulfuro.

Son ejemplos de tiuram disulfuros tetrametiltiuramdisulfuro, tetraetiltiuramdisulfuro y tetrabutiltiuramdisulfuro.

20 Son ejemplos de hidrocarburos halogenados tetracloruro de carbono, cloroformo, yoduro de metilo, diyodometano, difluordiyodometano, 1,4-diyodobutano, 1,6-diyodohexano, bromuro de etilo, yoduro de etilo, 1,2-dibromotetrafluoreto, bromotrifluoreto, bromodifluoreto.

Son ejemplos de hidrocarburos ramificados aquellos de los que se puede disociar fácilmente un radical H. Son ejemplos a tal efecto tolueno, etilbenceno, cumol, pentafeniletano, trifenilmetano, 2,4-difenilo, 4-metil-1-penteno, dipenteno, así como terpenos, como por ejemplo limoneno, α -pineno, beta-pineno, α -caroteno y beta-caroteno.

25 Son ejemplos de mercaptanos lineales o ramificados n-hexilmercaptano o también mercaptanos que contienen 9-16 átomos de carbono y al menos tres átomos de carbono terciarios, estando unido el azufre a uno de estos átomos de carbono terciarios. Estos mercaptanos se pueden emplear por separado, o bien en mezclas. A modo de ejemplo, son apropiados los compuestos de adición de sulfuro de hidrógeno a propeno oligomerizado, en especial propeno tetrámero, o en isobuteno oligomerizado, en especial isobuteno trímero, que se denominan frecuentemente dodecilmercaptano terciario ("t-DDM") en la literatura.

30 Tales alquiltioles, o bien mezclas (de isómeros) de alquiltioles se encuentran disponibles comercialmente, o bien son obtenibles por el especialista según procedimientos que se describen suficientemente en la literatura (véase, por ejemplo, los documentos JP 07-316126, JP 07-316127 y JP 07-316128, así como GB 823,823 y GB 823,824).

Los alquiltioles individuales, o bien sus mezclas, se emplean habitualmente en una cantidad de 0,05 a 3 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la mezcla de monómeros.

35 La dosificación del regulador de peso molecular, o bien de la mezcla de reguladores de peso molecular, se efectúa al comienzo de la polimerización, o bien en porciones en el transcurso de la polimerización, siendo preferente la adición en porciones de todos o cada uno de los componentes de la mezcla de reguladores durante la polimerización.

Iniciadores:

40 Para la iniciación de la polimerización en emulsión se emplean típicamente iniciadores de polimerización que se descomponen en radicales (iniciadores de polimerización radicalarios). A éstos pertenecen compuestos que contienen una unidad -O-O- (peroxocompuestos) o una unidad -N=N- (azocompuesto).

45 A los peroxocompuestos pertenecen peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos, peroxodifosfatos, hidroperóxidos, perácidos, perésteres, anhídridos de perácido y peróxidos con dos restos orgánicos. Son sales apropiadas de ácido peroxodisulfúrico y de ácido peroxodifosfórico las sales de sodio, potasio y amonio. Son hidroperóxidos apropiados, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumol e hidroperóxido de p-mentano. Son peróxidos apropiados con dos restos orgánicos peróxido de dibenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de di-t-butilo,

peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, etc. Son azocompuestos apropiados azobisisobutironitrilo, azobisvaleronitrilo y azobisciclohexanonitrilo.

5 Peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, perácidos, perésteres, peroxodisulfato y peroxodifosfato se emplean también en combinación con agentes reductores. Son agentes reductores apropiados sulfenatos, sulfínatos, sulfoxilatos, ditionita, sulfito, metabisulfito, disulfito, azúcares, urea, tiourea, xantogenatos, tioantogenatos, sales de hidracinio, aminas y derivados de amina, como anilina, dimetilaminilina, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Los sistemas iniciadores que están constituidos por un agente oxidante y un agente reductor se denominan sistemas redox. En el caso de empleo de sistemas redox, frecuentemente se utilizan de manera adicional sales de 10 compuestos de metales de transición, como hierro, cobalto o níquel, en combinación con complejantes apropiados, como etilendiaminotetraacetato de sodio, nitrilotriacetato de sodio, así como fosfato trisódico o difosfato tetrapotásico.

15 Son sistemas redox preferentes, a modo de ejemplo: 1) peroxodisulfato potásico en combinación con trietanolamina, 2) peroxodisulfato amónico en combinación con bisulfito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 3) hidroperóxido de p-mentano / formaldehído-sulfoxilato sódico en combinación con sulfato de Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato sódico y fosfato trisódico; 4) hidroperóxido de cumol / formaldehído-sulfoxilato sódico en combinación con sulfato de Fe(II) ($\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$), etilendiaminoacetato sódico y difosfato tetrapotásico.

La cantidad de agente oxidante asciende preferentemente a 0,001 hasta 1 parte en peso, en especial a 0,001 hasta 0,09 por ciento en peso, referido a 100 partes en peso de monómero. La cantidad molar de agente reductor se sitúa entre 50 % y 500 %, referido a la cantidad molar de agente oxidante empleado.

20 La cantidad molar de complejante se refiere a la cantidad de metal de transición empleado, y es habitualmente equimolar con el mismo.

Para la realización de la polimerización, todos o cada uno de los componentes del sistema iniciador se dosifican a la polimerización al comienzo de la polimerización, o durante la polimerización.

25 Es preferente la adición en porciones de todos, así como cada uno de los componentes del sistema activador durante la polimerización. Mediante la adición secuencial se puede controlar la velocidad de reacción.

El tiempo de polimerización se sitúa en general en el intervalo de 5 h a 30 h, y depende esencialmente del contenido en acrilonitrilo de la mezcla de monómeros, del sistema activador y de la temperatura de polimerización.

30 En la polimerización se desean rendimientos de polimerización lo más elevados posible para reticular el copolímero. Por este motivo se puede prescindir del empleo de agentes de detención. Si a pesar de todo se emplean agentes de detención, a modo de ejemplo son apropiados ditiocarbamato de dimetilo, nitrito de Na, mezclas de ditiocarbamato de dimetilo y nitrito de Na, hidrazina e hidroxilamina, así como sales derivadas de las mismas, como sulfato de hidracinio y sulfato de hidroxilamonio, dietilhidroxilamina, diisopropilhidroxilamina, sales hidrosolubles de hidroquinona, ditionita sódica, fenil- α -naftilamina y fenoles aromáticos, como terc-butilbrenzocatecol, o fenotiazina.

35 La cantidad de agua empleada en la polimerización en emulsión se sitúa en el intervalo de 70 a 300 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 80 a 250 partes en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 90 a 200 partes en peso de agua, referidas a 100 partes de la mezcla de monómeros.

40 Para la reducción de la viscosidad durante la polimerización, para el ajuste de pH, así como a modo de tampón de pH, se pueden añadir sales a la fase acuosa en la polimerización en emulsión. Son sales típicas las sales de metales monovalentes en forma de hidróxido potásico y sódico, sulfato sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato sódico, cloruro sódico y cloruro potásico. Son preferentes hidróxido sódico y potásico, hidrogenocarbonato sódico, cloruro sódico y cloruro potásico. Las cantidades de estos electrólitos se sitúan en el intervalo de 0 a 1 partes en peso, preferentemente 0 a 0,5 partes en peso, referidas a 100 partes de la mezcla de monómeros.

45 La polimerización se puede realizar discontinuamente, o también continuamente en una cascada de calderas de agitación.

Para la consecución de un desarrollo de polimerización uniforme, para el inicio de la polimerización se emplea preferentemente solo una parte del sistema iniciador, y el resto se dosifica posteriormente durante la polimerización. La polimerización se inicia habitualmente con 10 a 80 % en peso, preferentemente 30-50 % en peso de la cantidad total de iniciador. También es posible la dosificación posterior de componentes individuales del sistema iniciador.

Si se desea producir productos homogéneos químicamente, se dosifican posteriormente acrilonitrilo, o bien butadieno, si la composición se sitúa fuera de la proporción azeotrópica de butadieno/acrilonitrilo. Es preferente una dosificación posterior en el caso de tipos de NBR con contenidos en acrilonitrilo de 10 a 34, así como en el caso de tipos con 40 a 50 % en peso de acrilonitrilo (W. Hofmann, Rubber Chem. Technol. 36 (1963) 1). La dosificación posterior se efectúa – como se describe, por ejemplo, en el documento DD 154 702 – preferentemente de forma controlada por ordenador sobre la base de un programa de cálculo.

Para la eliminación de monómeros no transformados, así como componentes volátiles, se somete el látex detenido a una destilación de vapor de agua. En este caso se aplican temperaturas en el intervalo de 70 a 150°C, reduciéndose la presión a temperaturas <100 °C.

Antes de la eliminación de los componentes volátiles se puede efectuar una estabilización posterior del látex con emulsionante. A tal efecto se emplean convenientemente los emulsionantes citados con anterioridad en cantidades de 0,1 a 2,5 % en peso, preferentemente 0,5 a 2,0 % en peso, referido a 100 partes en peso de copolímero de la composición según la invención.

La elaboración de los microgeles producidos tras la polimerización en emulsión se efectúa mediante secado por pulverización, efectuándose éste preferentemente en presencia de agentes separadores.

Antes o durante la elaboración se pueden añadir uno o varios agentes antienviejecimiento al látex. A tal efecto son apropiados agentes antienviejecimiento fenólicos, amínicos, y también otros.

Son agentes antienviejecimiento fenólicos apropiados fenoles alquilados, fenol estirenizado, fenoles con impedimento estérico, como 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil)-p-cresol, poli(diciclopentadien-co-p-cresol), fenoles que contienen grupos éster con impedimento estérico, como propionato de n-octadecil-β-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenilo), fenoles que contienen tioéter con impedimento estérico, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (BPH), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, así como tiobisfenoles con impedimento estérico. En formas de realización especialmente apropiadas se añaden también dos o más agentes antienviejecimiento, como por ejemplo una mezcla de propionato de n-octadecil-β-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenilo), poli(diciclopentadien-co-p-cresol) y 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol.

Si una coloración del caucho no es relevante, también se emplean agentes antienviejecimiento amínicos, por ejemplo mezclas de diaril-p-fenilendiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil-α-naftilamina (PAN), fenil-β-naftilamina (PBN), preferentemente aquellas a base de fenilendiamina. Son ejemplos de fenilendiaminas N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilendiamina (7PPD) o N,N'-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD).

A los demás agentes antienviejecimiento pertenecen fosfitos, como fosfito de tris(nonilfenilo), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), 2-mercaptobencimidazol (MBI), metil-2-mercaptobencimidazol (MMBI), metilmercaptobencimidazol de cinc (ZMMBI). Los fosfitos se emplean en general en combinación con agentes antienviejecimiento fenólicos. Se emplean TMQ, MBI y MMBI sobre todo para tipos de NBR que se vulcanizan por vía peróxidica.

El secado por pulverización de los látices a partir de la polimerización en emulsión se efectúa en general en torres de pulverización habituales. En este caso, el látex, calentado preferentemente a 15 hasta 100°C, se transporta a la torre de pulverización a través de bombas, y se pulveriza a través de toberas que se encuentran, a modo de ejemplo, en la cabeza de la torre, preferentemente a presiones de 50 a 500 bar, preferentemente 100 a 300 bar. A modo de ejemplo, se alimenta en contracorriente aire con una temperatura de entrada preferentemente de 100 a 350°C, y se evapora el agua. El polvo se hunde, y el polvo seco se esclusa en el pie de la torre. Los agentes separadores y otros aditivos empleados en caso dado, como por ejemplo agentes antienviejecimiento, antioxidantes, aclaradores ópticos, etc., se insuflan preferentemente como polvos anhidros, igualmente en la cabeza de la torre. Éstos se pueden mezclar parcial o completamente con el látex antes del secado por pulverización. Los látices alimentados a la torre de pulverización presentan preferentemente concentraciones de producto sólido de 10 a 60, de modo más preferente 20 a 50 % en peso, de modo más preferente 30 a 50 % en peso, referido al látex. Mediante este tipo de elaboración se obtienen en especial aglomerados de partículas de microgel esféricos o aproximadamente esféricos. Las composiciones sólidas según la invención se presentan preferentemente en forma de aglomerados de partículas primarias con un diámetro de partícula medio de 2 a 2000 μm, preferentemente 2 a 500 μm, en especial de 5 a 200 μm. Preferentemente, en la elaboración del látex mediante secado por pulverización también se pueden añadir adicionalmente agentes separadores comerciales. Los agentes separadores se seleccionan preferentemente a partir de ácidos silícicos, en especial con una superficie específica según BET de más de 5 m²/g, que también pueden estar modificados químicamente, en especial hidrofobizados, carbonato de

5 calcio, carbonato de magnesio, silicatos, como talco y mica, sales de ácidos grasos, en especial sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas, como sales de ácidos grasos con más de 10 átomos de carbono, como en especial sales de calcio y magnesio de tales ácidos grasos, como estearato de calcio, estearato de magnesio y estearato de aluminio y cinc, fosfato de calcio, óxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de cinc, dióxido de titanio, polímeros con alta temperatura de transición vítrea, a modo de ejemplo de más de 60°C, como poliésteres, poliolefinas, cloruro de polivinilo y almidón, polímeros hidrófilos, como alcohol polivinílico, compuestos de óxido de polialquileo, en especial compuestos de óxido de polietileno, como polietilenglicoles o polietilenglicoléteres, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona y derivados de celulosa, polímeros de hidrocarburo fluorado y mezclas de los citados agentes separadores. Si se emplean agentes separadores, éstos se seleccionan preferentemente a partir del grupo de ácido silícico, carbonato de calcio, silicato y sales de ácidos grasos, y se añaden en la elaboración de los microgeles tras la polimerización en emulsión. No obstante, el microgel se puede trasladar al molde de empleo deseado, ventajoso, también sin adición de un agente separador independiente.

15 Los granulados de pulverización se obtienen preferentemente mediante secado por pulverización de los látices obtenidos a partir de la polimerización en emulsión, en caso dado bajo empleo de agentes separadores, como se describe anteriormente.

La invención se refiere también al empleo de la composición sólida según la invención como aditivo en composiciones duroplásticas, preferentemente para el aumento de la tenacidad y la absorción de energía hasta la rotura.

Composiciones duroplásticas

20 La invención se refiere además a composiciones duroplásticas que contienen al menos

- A) una composición sólida según la invención, y
- B) un material sintético duroplástico.

25 En la composición duroplástica según la invención, la proporción ponderal de material sintético duroplástico B) respecto a la composición sólida A) según la invención asciende preferentemente a 0,5:99,5 hasta 99,5:0,5, preferentemente 2:98 a 98:2, de modo más preferente de 2:98 a 15:85.

Material sintético duroplástico

30 Los materiales sintéticos duroplásticos del componente B) son preferentemente durómeros, también llamados duroplásticos. Los durómeros son preferentemente polímeros reticulados estrechamente con estructura tridimensional, que se han hecho insolubles e infusibles debido al enlace químico estable entre los componentes. Los duroplásticos se producen habitualmente mediante la reunión de al menos dos componentes reactivos de funcionalidad superior; la funcionalidad de los reactivos es típicamente ≥ 2 . A continuación del entremezclado de los componentes se introduce la disolución de componentes duroméricos en un molde o entre juntas, y se deja endurecer la mezcla, frecuentemente bajo influencia de calor y/o radiación de alta energía.

35 El material sintético duroplástico B) en la composición duroplástica de la invención se selecciona preferentemente a partir del grupo que está constituido por duroplásticos de policondensación, duroplásticos de poliadición y duroplásticos de polimerización. Son ejemplos conocidos de duroplásticos resinas/pegamentos, como resinas fenólicas, en especial resinas de fenol-formaldehído, resinas amínicas, en especial resinas de melamina-formaldehído, resinas epoxi, resinas de poliéster insaturadas, resinas acrílicas, sistemas de poliuretano RIM, resinas y espumas de PU, pegamentos epoxi, pegamentos de PU, pegamentos de UP, pegamentos de cianacrilato y metacrilato, resinas y pegamentos de silicona, resinas y pegamentos reticulantes de silano, resinas de furano, poliimididas, resinas y pegamentos de poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, o bien acrílicos.

45 Son preferentes los materiales sintéticos duroplásticos, es decir, resinas y pegamentos, seleccionados a partir del grupo que está constituido por resinas de ftalato de dialilo, resinas epoxi, aminoplásticos, como resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de melamina/fenol-formaldehído, fenoplásticos, como resinas de melamina-fenol-formaldehído, resinas de fenol-formaldehído, resinas de cresol-formaldehído, resinas de resorcina-formaldehído, resinas de xilenol-formaldehído, resinas de alcohol furfúrico-formaldehído, resinas de poliéster insaturadas, resinas de poliuretano, resinas de poliuretano moldeadas por inyección en reacción (RIM-PU), resinas de furano, resinas de vinilésteres, resinas de poliéster-melamina, mezclas de resinas de ftalato de dialilo o isoftalato de dialilo.

50 Son especialmente preferentes sistemas PU, RIM-PU, amino y fenoplásticos, epoxi y UP. Tales materiales sintéticos duroplásticos son conocidos en sí y, respecto a su producción, se puede remitir, a modo de ejemplo, a Saechtling,

Kunststoff Taschenbuch, 28ª edición, capítulo 4.17; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A26, páginas 665 y siguientes; Ullmann ibid. tomo 9, páginas 547 y siguientes, Elias, Makromoleküle, tomo 2, Technologie, 5ª edición, capítulo 15.6.

5 La producción de la composición duroplástica según la invención se efectúa preferentemente mediante mezclado de los componentes A) y B).

10 Las composiciones duroplásticas según la invención contienen preferentemente uno o varios aditivos para materiales sintéticos, que se pueden seleccionar preferentemente a partir del grupo que está constituido por: cargas y sustancias de refuerzo, pigmentos, filtros UV, agentes ignífugos, antiespumantes, agentes de ventilación, agentes auxiliares de humectación y dispersión, fibras, tejidos y esteras de vidrio y carbono, nanotubos de carbono, grafeno, catalizadores, agentes espesantes, agentes antisedimentación, agentes anticontracción, agentes tixótrpos, agentes separadores, agentes de nivelado, agentes adhesivos, agentes de mateado, inhibidores de corrosión, aditivos deslizantes, biocidas, etc. Los aditivos para materiales sintéticos se seleccionan preferentemente a partir de cargas inorgánicas y/u orgánicas, como serrín, celulosa, fibras de algodón, hebras de seda sintética, fibras minerales, harina de roca, mica, fibras cortas y largas, esteras de vidrio, fibras de carbono, plastificantes, pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, agentes ignífugos, agentes contra parásitos, como por ejemplo termitas, agentes contra mordedura de roedores, etc. y otros aditivos habituales. Son especialmente preferentes cargas que contienen fibras. Éstas pueden estar contenidas en las composiciones según la invención en una cantidad de hasta aproximadamente 40 % en peso, de modo preferente hasta aproximadamente 20 % en peso, referido a la cantidad total de composición. La invención se refiere además al empleo de las composiciones (A) sólidas según la invención para la producción de composiciones duroplásticas.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de composiciones duroplásticas, que comprende los siguientes pasos:

- 25 a) dispersión de las composiciones (A) sólidas según la invención en uno o varios eductos aptos para la formación del material sintético duroplástico, o una disolución de los mismos, que contienen, en caso dado, aditivos para materiales sintéticos, en especial aquellos que se añaden ventajosamente antes de la dispersión, b) en caso dado adición de otros componentes, y c) endurecimiento de la dispersión obtenida.

Dispersión paso a)

30 Los eductos aptos para la formación del material sintético duroplástico mencionados anteriormente se seleccionan de modo preferente a partir de monómeros, oligómeros (prepolímeros) o agentes reticulantes a tal efecto.

35 Los eductos preferentes aptos para la formación de material sintético duroplástico B) se seleccionan preferentemente a partir del grupo que está constituido por: polioles y mezclas de los mismos, polioles alifáticos y mezclas de los mismos, polieterpolioles alifáticos y mezclas de los mismos, poliesterpolioles alifáticos y mezclas de los mismos, poliesterpolioles aromáticos y mezclas de los mismos, polieterpoliesterpolioles y mezclas de los mismos, poliésteres insaturados y mezclas de los mismos, alcoholes aromáticos o mezclas de los mismos, estireno, poliisocianatos, resinas de isocianato, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas furánicas, caprolactama, dicitopentadieno, aminas y poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, poliamidoaminas, aminas y poliaminas aromáticas, siliconas reticulantes de RT y HT, ciano- y (met)acrilatos, compuestos polialílicos, ésteres vinílicos, duroplásticos de policondensación en estado A, así como derivados, mezclas o disoluciones de los productos de partida citados anteriormente.

45 Son especialmente preferentes polioles alifáticos y mezclas de los mismos, alcoholes aromáticos, estireno, resinas epoxi, aminas y poliésteres insaturados. En una forma de realización del procedimiento especialmente preferente, la composición sólida (A) y el educto apto para la formación del material sintético duroplástico, que contiene, en caso dado, aditivos para materiales sintéticos, que se añaden ventajosamente antes de la dispersión, se someten conjuntamente al tratamiento por medio de un homogeneizador, un molino de bolas, un molino de perlas, un carro de cilindros, un mecanismo de tres cilindros, un husillo de extrusora de uno o varios ejes, una amasadora y/o un disolvedor.

50 Las composiciones duroplásticas según la invención se pueden producir de modo reproducible ya con aparatos de dispersión sencillos técnicamente, como cilindros o disolvedores. Mediante la distribución fina de los microgeles (A) en el educto apto para la formación del material sintético duroplástico, a continuación también es posible una distribución especialmente buena de microgeles en el material sintético duroplástico B), lo que era posible hasta la fecha solo con gasto técnico elevado según el estado de la técnica. Ya en el caso de empleo de aparatos de

dispersión extendidos se mejoran sorprendentemente las propiedades mecánicas de las composiciones duroplásticas.

5 Los precursores duroplásticos obtenidos de este modo se pueden almacenar cómodamente hasta la formación de duroplásticos mediante endurecimiento, en caso dado bajo adición de endurecedores. Debido a su distribución fina, no se produce una sedimentación significativa.

La dispersión se efectúa preferentemente con una densidad de energía específica del volumen de menos de 10 kJ/m³, en especial menos de 8 kJ/m³ en el material sintético duroplástico.

Otros componentes b)

10 En el caso de los demás componentes b) para la producción de la composición duroplástica mencionados anteriormente se trata en especial del otro (segundo) componente para la formación del material sintético duroplástico, en especial del endurecedor, como por ejemplo un poliisocianato, una poliamina, un donador de formaldehído, estireno, etc. Además, también se puede tratar de los mencionados aditivos para materiales sintéticos, como por ejemplo cargas fibrosas y otros.

Endurecimiento c)

15 El endurecimiento se efectúa en general bajo las condiciones habituales para el material sintético duroplástico. El paso c) se efectúa bajo conformación y/o formación simultánea de las uniones adhesivas entre las juntas.

La invención se refiere también a las composiciones duroplásticas que son obtenibles con las composiciones sólidas (A) descritas anteriormente, que contienen los microgeles.

20 Además, la invención se refiere también al empleo de composiciones duroplásticas según la invención como cuerpos moldeados, como revestimiento o material de unión/pegamento. Éste incluye también la producción de los denominados productos preimpregnados cargados con microgel. Además, entre otras cosas, la invención se refiere también al empleo de las composiciones según la invención en componentes electrónicos, como a modo de carcasa para aparatos electrónicos, en componentes de construcción, como materiales de construcción, en componentes compuestos, como para la industria automovilística, aeronáutica o naviera, en pegamentos de uno y dos
25 componentes, como para la industria automovilística, aeronáutica, naviera, electrónica o de la construcción.

La presente invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos. No obstante, la invención no está limitada al contenido divulgativo de los ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplos para la producción y caracterización de microgeles

30 A continuación se describe la producción de los microgeles M1 a M3 según la invención, que se emplearon en los demás ejemplos. Además se describe la producción de Ejemplos comparativos B1 a B4 no según la invención según el estado de la técnica análogamente al documento EP1674501 (véase la página 12). Los Ejemplos comparativos K1 a K5 se producen según el estado de la técnica análogamente al documento US2006/0079609, y se elaboran mediante coagulación. K1 y M1 tienen idéntica composición química, pero se diferencian en la elaboración. Los
35 polímeros M1 a M3, B1 a B4 y K1 a K5 se producen mediante polimerización en emulsión, empleándose los siguientes monómeros: 1,3-butadieno (BDN), estireno (ST), acrilonitrilo (ACN), metacrilato de hidroxietilo (HEMA), trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA), metacrilamida (MAA), ácido acrílico (AS) y divinilbenceno (DVB). Los monómeros empleados para la producción de los microgeles, así como los componentes esenciales de la receta, se reúnen en la siguiente tabla:

	Agua [g]	Emulsionantes		Monómeros								
		Ácido oleico [g]	AOS/ AlquilS [g]	BDN [g]	ST [g]	ACN [g]	TMPTMA [g]	HEMA [g]	AS [g]	MAA [g]	DVB [g]	
M1	12900	129	226/--	3120	--	795	172	215	--	--	--	
M2	11200	168	280/--	3140	--	2085	225	--	155	--	--	
M3	12900	129	86/--	3175	--	813	172	--	--	140	--	

ES 2 729 000 T3

	Agua [g]	Emulsionantes			Monómeros							
		Ácido oleico [g]	AOS/ [g]	AlquilS [g]	BDN [g]	ST [g]	ACN [g]	TMPTMA [g]	HEMA [g]	AS [g]	MAA [g]	DVB [g]
B1	11000	--	--/154		4110	--	--	70	220	--	--	--
B2	11000	--	--/154		3700	420	--	70	220	--	--	--
B3	12900	--	--/ 215		3225	--	1075	--	--	--	--	--
B4	12900	129	86/--		3100	--	1030	172	--	--	--	--
K1	12900	129	226/--		3120	--	795	172	215	--	--	--
K2	12900	129	226/--		3363	860	--	--	--	--	--	77
K3	12900	129	226/--		3784	430	--	--	--	--	--	91
K4	12900	129	226/--		3741	430	--	129	--	--	--	--
K5	12900	129	226/--		4193	--	--	--	--	--	--	108

Los datos se refieren a 100 % de sustancias de empleo puras. En el caso de AOS y alquilS se trata de emulsionantes que contienen sulfonato con los números CAS 68439-57-6 (sulfonato de alfa-olefina), o bien 68188-18-1 (alquilsulfonato).

- 5 La producción de los polímeros se efectuó en un autoclave de 20 l con mecanismo de agitación. Para las cargas de polimerización se emplearon los monómeros junto con 0,008 % en peso (referido a la suma de monómeros) de 4-metoxifenol. En primer lugar se dispusieron respectivamente emulsionante, así como las cantidades de agua indicadas en la tabla (excepto las cantidades de agua requeridas para la producción de las disoluciones acuosas de premezcla e iniciador), en el autoclave.
- 10 Tras temperado de la mezcla de reacción a 15°C se introdujo disolución acuosa de premezcla, recién producida (al 4 %), en el autoclave para la activación del iniciador. Estas disoluciones de premezcla estaban constituidas por 0,284 g de ácido etilendiaminotetraacético, 0,238 g de sulfato de hierro (II) * 7 H₂O (calculado sin agua de cristalización), así como 0,576 g de Rongalit® C (formaldehído-sulfoxilato de Na 2-hidrato, calculado sin agua de cristalización). En primer lugar se añadió la mitad de la disolución. Para la iniciación se dosificaron además en el reactor 0,058 % en peso (referido a su vez a la suma de todos los monómeros) de hidroperóxido de p-mentano (Trigonox® NT 50 de Akzo-Degussa), que se emulsionaron en 200 ml de la disolución de emulsionante producida en el reactor. Para tipos que contienen acrilonitrilo se dosificó 0,02 % en peso. Al alcanzar 30 % de conversión se dosificó el 50 % de disolución de premezcla restante.
- 15
- 20 El control de temperatura durante la polimerización se efectuó mediante ajuste de cantidad de agente refrigerante y temperatura de agente refrigerante a 15 ± 5 °C. La polimerización se detuvo mediante adición de una disolución acuosa de 2,35 g de dietilhidroxilamina al alcanzar una conversión de polimerización de más de 85 % (habitualmente: 90 % a 100 %). Para la eliminación de componentes volátiles a partir del látex, se rectificó el látex con vapor de agua. La siguiente tabla refleja los datos analíticos, determinados según los métodos descritos anteriormente. Para la precipitación analítica se precipitaron los polímeros a 60 °C con CaCl₂, y se lavaron. Los ejemplos comparativos K1 a K5 se coagularon a 75°C con NaCl y ácido fosfórico en las cantidades mayores necesarias, para analizar éstos respecto a capacidad de deslizamiento tras lavado y secado (a 55 - 60°C en armario de secado bajo vacío hasta constancia de peso).
- 25

Microgel	Diámetro de partícula primaria [nm] ¹⁾	Contenido en gel [%] ²⁾	Índice de hinchamiento ³⁾	Tg de [°C] ⁴⁾	Amplitud de Tg [°C] ⁵⁾	Índice de OH [mgKOH/gPol.] ⁶⁾	Índice de ácido [mgKOH/gPol.] ⁷⁾
M1	82	81	6,6	-41	22	23,7	8,0
M2	75	99	3,3	-19	19	1,0	12,4
M3	57	96	9,2	-41	23	6,5	11,3
B1	40	95	14,6	-80	6	13,2	3,1
B2	47	95	17,5	-69	6	17,0	3,8
B3	72	30	27,2	-34	10	4,8	4,2

Microgel	Diámetro de partícula primaria [nm] ¹⁾	Contenido en gel [%] ²⁾	Índice de hinchamiento ³⁾	Tg [°C] ⁴⁾	Amplitud de Tg [°C] ⁵⁾	Índice de OH [mgKOH/gPol.] ⁶⁾	Índice de ácido [mgKOH/gPol.] ⁷⁾
B4	52	73	6,1	-38	23	5,6	7,4
K1	82	81	6,6	-41	22	23,7	8,0
K2	44	93	9,2	-57	8	**	**
K3	38	92	10,5	-68	7	**	**
K4	37	47	37	-70	8	**	**
K5	45	94	10,9	-74	12	**	**

¹⁻⁷⁾ determinado según los métodos descritos anteriormente, ** no medido

Ejemplos de secado por pulverización de microgeles y su caracterización:

El secado por pulverización de los polímeros en emulsión obtenidos según M1 - M3, o bien B1 - B4 (látex) se llevó a cabo con un secador por pulverización de laboratorio Büchi B-290, en este caso se seleccionaron típicamente los siguientes ajustes: flujo 40 mm $\hat{=}$ 473 L/h, temperatura de entrada de aire 135 °C, ajuste Nozzle Cleaner 2, bomba a 45 %, temperatura de salida de aire aproximadamente 75°C. El látex empleado se añadió a través de un paño Monodur de 50 μ m antes del secado por pulverización. Antes del verdadero secado por pulverización se calentó el secador por pulverización mediante atomización de agua. Se reutilizó cualquier parte de polímero desecado que precipitaba en el ciclón y/o en el depósito colector en el secado por pulverización. Se considera perdido el material que precipita en la pared del cilindro pulverizador o llega al filtro de aire de escape a través del ciclón. Por consiguiente, el rendimiento de secado por pulverización se calcula como cociente de cantidad obtenida de hecho y cantidad posible teóricamente. Éste resulta como producto de la cantidad de látex empleada y su concentración de producto sólido. El proceso de pulverización transcurría continuamente durante varias horas para garantizar un funcionamiento estacionario. El material precipitado en el ciclón y/o depósito colector se cargó después en un depósito de PE con tapón de rosca, y se mezcló con una cantidad determinada de agente en polvo. En este caso se trataba de 2 % en peso de ácido silícico precipitado Sipernat® D17 (Evonik Degussa GmbH). El entremezclado se efectuó en un mezclador oscilante Turbula® T2F de la firma Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, con un ajuste de engranaje de 49 rpm en un tiempo de mezclado de 30 minutos.

Ensayo de capacidad de deslizamiento

En el material cubierto de polvo se realizaron a continuación ensayos de capacidad de deslizamiento como en el documento EN ISO 6186:1998, procedimiento A. La capacidad de deslizamiento se valora en base al tiempo de descarga y al comportamiento de flujo de 150 g de polvo a través de un embudo con tamaño de tobera predeterminado (10, 15 o 25 mm de diámetro de salida, en este caso se seleccionó 15 mm).

Determinación de la densidad aparente

Además se determinó la densidad aparente del material como en la norma EN ISO 60:1999. A tal efecto se midió la masa de 100 ml de polvo y se indicó la densidad aparente en g/ml. Para ambos controles citados se empleó un fluómetro de la firma KARG Industrietechnik.

Tendencia al bloqueo

Se determinó igualmente la tendencia al bloqueo de los polvos. El control se efectuó según una normativa interna. Se coloca el molde positivo en una placa base plana y se vierte la muestra. En el caso del molde positivo se trata de un tubo de acero VA con superficies lisas, que posee 45 mm de diámetro interno y una altura de 50 mm. La cantidad de muestra se puede seleccionar de modo que se produzca una torta de prensado de aproximadamente 1 cm. A continuación se coloca el sello de aluminio sobre el material de muestra, que posee igualmente un diámetro de 45 mm, así como un peso de 178 g. Se carga el sello con un peso de 4,7 kg, y se inicia el tiempo de ensayo de 24 h. Una vez transcurrido el tiempo se retira el peso, se quita el sello y se extrae el molde positivo sin dañar la torta de prensado en este caso. El resultado de ensayo refleja la valoración óptica de la torta de prensado según los siguientes criterios:

1 = muestra no bloqueada, se desintegra inmediatamente después de retirar el molde

ES 2 729 000 T3

2 = muestra apenas bloqueadas, se desintegra con presión reducida

3 = muestra ligeramente bloqueada, se adhiere, se puede desintegrar con presión ligera

4 = muestra fuertemente bloqueada, separación solo con esfuerzo, se descompone de nuevo en la muestra original

5 = muestra fuertemente bloqueada, separación solo con esfuerzo, además los fragmentos se pegan

5 6 = la muestra ya no se puede separar en el ámbito del ensayo

Calidad óptica

Finalmente, también se sometió a una valoración óptica la calidad del material obtenido tras secado por pulverización en sí, y se valoró la misma recurriendo a los siguientes criterios:

10 1 = material con distribución de tamaños de grano muy uniforme, muy poco pegajoso, no decolorado, muy poco pulverulento, secado por pulverización ininterrumpido

2 = material con proporción muy baja de aglomerados mayores, poco pegajoso, escasamente decolorado, poco pulverulento, secado por pulverización casi siempre ininterrumpido

15 3 = material con clara proporción de aglomerados mayores o algunos aglomerados especialmente grandes, ligeramente pegajoso, ligeramente pulverulento, ligeramente decolorado, secado por pulverización frecuentemente alterado

4 = material con aglomerados de muchos tamaños de grano diferentes, pegajoso, pulverulento, decolorado, secado por pulverización muy frecuentemente interrumpido por fallo,

5 = material con distribución de tamaños de grano muy inhomogénea, muy pegajosa, muy pulverulenta, muy decolorada, secado por pulverización apenas realizable

20 6 = no se obtiene material en polvo, secado por pulverización no realizable

La siguiente tabla reúne los resultados.

Microgel	Capacidad de deslizamiento [s] / Ø de tobera 15 mm	Densidad aparente [g/L]	Rendimiento del secado por pulverización [%]	Bloqueo	Calidad
M1	21	185,0	39,4	4	2
M2	22	261,5	46,5	1	1
M3	28	166,5	40,7	4	2
Comparación					
B1	No espolvoreable	145,1	29,8	5	5
B2	35	169,4	27,3	5	5
B3	-- ¹⁾	-- ¹⁾	-- ¹⁾	-- ¹⁾	6
B4	29	156,1	49,8	5	5

¹⁾ El secado por pulverización proporciona solo producto pegado, por lo tanto no es posible una analítica.

25 Los ejemplos comparativos K1 a K5 no muestran capacidad de deslizamiento, incluso con el máximo diámetro de 25 mm, y no son apropiados para la solución de la tarea según la invención.

5 Como se desprende además de la comparación de los ejemplos según la invención con los ejemplos según el estado de la técnica para microgeles, mediante secado por pulverización de los microgeles según la invención se obtiene material que es muy convenientemente apropiado para la dosificación en forma de polvo debido a la combinación de características según la invención. El estado de la técnica no es apropiado para el secado por pulverización, o proporciona solo material desecado por pulverización que no es espolvoreable en absoluto, o lo es solo muy deficientemente, que presenta densidades aparentes menores, que se puede obtener en rendimientos claramente peores, que tiende al bloqueo en gran medida, que es de una calidad claramente inhomogénea y mala, y que es inapropiado en suma para la elaboración mediante secado por pulverización.

Ejemplo de alta dispersabilidad de los microgeles según la invención por medio de un disolvedor simple

10 El anterior microgel M3 según la invención, desecado por pulverizado y cubierto de polvo se dispersó por medio de un disolvedor de vacío en el educto de resina epoxi Araldite® LY 564 (Huntsman). La concentración de partículas se ajustó de modo que, tras la adición de endurecedor, dependiendo de la receta seleccionada concretamente resulta una proporción de 5 % en peso en la mezcla de material sintético para el microgel. En el educto de la resina epoxi a endurecer, la concentración de microgel debe ser correspondientemente más elevada. En el presente ejemplo, la proporción de microgel M3 cubierto de polvo en la mezcla de eductos de resina epoxi asciende a 7 % en peso. Se dispersó a 5000 rpm, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 20 y 45°C.

20 La distribución de tamaños de partícula en el educto de resina epoxi se determinó en cuatro tiempos de dispersión diferentes por medio de fotodispersión dinámica. En este caso se pudo mostrar que la distribución de tamaños de partícula no se modifica esencialmente ya después de 15 min mediante división de los aglomerados de microgel. Ya tras un breve tiempo de mezclado y con un aparato muy sencillo se obtiene una dispersión de partículas de microgel hasta un tamaño de partícula primaria, visible en el radio de partículas detectadas. Esto está en buena concordancia con el diámetro de las partículas de microgel, como se determinó antes del secado por pulverización y de la dispersión en el látex polimérico.

Ejemplo para la modificación de resinas epoxi y valoración por medio de datos mecánicos

25 Para la producción de mezclas de durómeros se dispersan las respectivas partículas por medio de un disolvedor de vacío en el educto de resina epoxi Araldite® LY 564 (Huntsman) a 5000 rpm durante 60 min, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 20 y 45°C. La cantidad de partículas se seleccionó respectivamente de modo que su proporción en la mezcla total posterior ascendía a 5 % en peso. Además, al comienzo se añadieron a la mezcla el componente endurecedor Aradur® 2954 (Huntsman) en la concentración 35 phr (parts per hundred resin, es decir, por ejemplo 35 g de endurecedor respecto a 100 g de educto de resina), así como 0,2 phr de agente de ventilación Byk®-A 515, y se dispersaron conjuntamente.

Para la determinación de las propiedades mecánicas se produjeron cuerpos de ensayo en las dimensiones como las requeridas en las respectivas normas. El endurecimiento se efectuó por medio de un programa de temperatura de 2 h a 60°C, así como otras 8 h a 120°C, establecido para este sistema resina-endurecedor.

35 Como se describe en la norma DIN EN ISO 178 se llevaron a cabo medidas de flexión de tres puntos (3PB) en una máquina de ensayo universal Zwick, con las que se determinaron el módulo de flexión E_f , la resistencia a la flexión σ_{fm} , así como la deformación máxima ϵ_{fm} . La tenacidad de los materiales se determinó en cuerpos de ensayo Compact Tension (CT) según la norma ISO 13586 en una máquina de ensayo universal Zwick, sirviendo los valores de K_{Ic} determinados como medida de la tenacidad al impacto, así como los valores de G_{Ic} como medida de la energía de rotura absorbible. Las tenacidades al impacto aK según Charpy se realizaron en un aparato de ensayo de Ceast como se describe en la norma DIN ISO 179/1fU.

45 Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla. En el caso de P52 se trata del modificador de tenacidad al impacto en forma del polvo disponible comercialmente Genioperl® P52 (Wacker Chemie AG). Para las muestras M1 se empleo el microgel M1 desecado por pulverización y cubierto de polvo. Sirven como referencia cuerpos de ensayo no modificados, en cuya producción no se añadió modificador a la mezcla de resinas.

	E_f [GPa]	σ_{fm} [MPa]	ϵ_{fm} [%]	K_{Ic} [MPa·m ^{0,5}]	G_{Ic} [kJ/m ²]	aK [kJ/mm ²]
M1	2,41	100	7,5	1,21	0,65	35
P52	2,40	104	7,9	1,07	0,48	41
Referencia	2,47	110	7,7	0,66	0,18	29

5 Los resultados muestran que la modificación de la mezcla de duroplásticos con microgeles según la invención es posible con medios sencillos, y que se influye ventajosamente sobre las propiedades de la mezcla mediante la modificación con microgeles según la invención. Tenacidad a la rotura y al impacto se aumentan en medida elevada, especialmente también en comparación con soluciones alternativas, mientras que se influye sobre las demás propiedades mecánicas solo marginalmente del modo deseado.

REIVINDICACIONES

- 1.- Composiciones particuladas, sólidas a 20°C, que contienen al menos un copolímero a base de al menos los siguientes comonomeros a) a d)
- a) dieno conjugado,
- 5 b) nitrilo α,β -insaturado,
- c) al menos un comonomero polifuncional polimerizable a través de radicales, y
- d) al menos un comonomero funcionalizado con grupos carboxi, hidroxí, epoxi y/o amino, polimerizable por vía radicalaria,
- 10 que poseen un diámetro de partícula medio de las partículas primarias de 5 a 500 nm, caracterizadas por que estas composiciones presentan una capacidad de deslizamiento según la norma EN DIN 6186:1998 (diámetro de embudo 15 mm) de 33 s como máximo.
- 2.- Composiciones particuladas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el contenido en unidades copoliméricas a base de dieno conjugado, en especial butadieno del componente a), asciende a 10 hasta 98,5 % en peso, preferentemente a 25 hasta 85 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.
- 15 3.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas por que el contenido en unidades copoliméricas a base de nitrilo α,β -insaturado, en especial acrilonitrilo, del componente b), asciende a 0,5 hasta 60 % en peso, preferentemente 5 a 55 % en peso, de modo especialmente preferente 15 a 50 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.
- 20 4.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que el contenido en unidades copoliméricas a base de componente c) asciende a 0,5 hasta 10 % en peso, preferentemente a 0,5 hasta 8 % en peso, de modo especialmente preferente a 0,5 hasta 5 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.
- 25 5.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el contenido en unidades copoliméricas a base del componente d) asciende a 0,5 hasta 20 % en peso, preferentemente 1 a 15 % en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de todas las unidades comonoméricas.
- 30 6.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que el comonomero polifuncional, polimerizable por vía radicalaria, del componente c) se selecciona a partir de monómeros que presentan dos o más grupos funcionales, polimerizables por vía radicalaria, en especial monómeros di- o poliinsaturados, especialmente compuestos con 2, 3 o 4 dobles enlaces C=C polimerizables, como en especial diisopropenilbenceno, divinilbenceno, diviniléter, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilfenilmaleimida, 2,4-toluidenbis(maleimida), trimelitato de trialilo, acrilamidas, como por ejemplo metilen-bisacrilamida, hexameten-1,6-bisacrilamida, dietilentriamin-tris-metacrilamida, bis(metacrilamidopropoxi)etano o acrilato de 2-acrilamidoetilo, así como, de modo muy especialmente preferente,
- 35 acrilatos, metacrilatos o itaconatos polifuncionales de C₂- a C₁₀-alcoholes polivalentes, en especial etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, en especial 2 a 8 unidades oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita con poliésteres insaturados a partir de di- y polioles alifáticos, así como mezclas de los mismos, los comonomeros polifuncionales, polimerizables por vía radicalaria, del componente c), se seleccionan a partir de: divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilolpropano
- 40 (TMPTMA), triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de etilenglicol, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol y mezclas de los mismos.
- 45 7.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que el comonomero funcionalizado del componente d) se selecciona a partir del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (met)acrilatos funcionalizados con amina, como aminoalquil(met)acrilatos primarios, como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo y (met)acrilato de aminobutilo, aminoalquil(met)acrilatos secundarios, en especial terc-butilamino (C₂-C₄)alquil(met)acrilato, acroleína, N-vinil-2-pirrolidina, N-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-alil-urea y N-alil-tiourea, (met)acrilamidas, como (met)acrilamida, (met)acrilamidas mono- o disustituidas con N, (met)acrilatos hidroxifuncionalizados, como

5 metacrilato de hidroxietilo (HEMA), (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilatos de polietilenglicol, como (met)acrilato de hidroxio- o metoxipolietilenglicol, (met)acrilatos de polipropilenglicol, metacrilato de estearilo, monómeros epoxifuncionales, como (met)acrilato de glicidilo, mono- o diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, como mono o diésteres de alquilo preferentemente C₁-C₁₀-alquilo, en especial etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo, alcoxialquilo preferentemente C₂-C₁₂-alcoxialquilo, de modo especialmente preferente C₃-C₈-alcoxialquilo, hidroxialquilo, preferentemente C₁-C₁₂-hidroxialquilo, de modo especialmente preferente C₂-C₈-hidroxialquilo, cicloalquilo, preferentemente C₅-C₁₂-cicloalquilo, de modo especialmente preferente C₆-C₁₂-cicloalquilo, alquilocicloalquilo, preferentemente C₆-C₁₂-alquilocicloalquilo, de modo especialmente preferente C₇-C₁₀-alquilocicloalquilo, arilo, preferentemente C₆-C₁₄-arilo, pudiéndose tratar respectivamente también de ésteres mixtos en el caso de diésteres, y mezclas de los mismos.

10 8.- Composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas por que contienen 0 – 20, de modo más preferente 0 – 15, de modo aún más preferente 1 – 10 % de un agente separador, referido a la composición.

15 9.- Procedimiento para la producción de composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que al menos uno de los componentes a) a d) se somete a una polimerización en emulsión, y a continuación se seca por pulverización, en caso dado tras adición de un agente separador.

10.- Empleo de las composiciones particuladas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo en composiciones duroplásticas, preferentemente para el aumento de la tenacidad al impacto.

11.- Composiciones duroplásticas que contienen al menos

- 20 A) una composición particulada según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, y
B) un material sintético duroplástico.

12.- Procedimiento para la producción de composiciones duroplásticas según la reivindicación 11, que comprende los siguientes pasos:

- 25 a) dispersión de la composición particulada según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 en uno o varios eductos aptos para la formación del material sintético duroplástico, o una disolución de los mismos, que contienen, en caso dado, aditivos para materiales sintéticos, en especial aquellos que se añaden ventajosamente antes de la dispersión,
b) en caso dado adición de otros componentes, y
c) endurecimiento de la dispersión obtenida.

30 13.- Empleo de las composiciones duroplásticas según la reivindicación 11 como cuerpo moldeado, como revestimiento o material de unión o pegamento.