

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 440**

51 Int. Cl.:

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016 PCT/EP2016/056344**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16150999**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016 E 16714320 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3274385**

54 Título: **Procedimiento para preparar composiciones poliméricas termoplásticas con grado optimizado de reticulación**

30 Prioridad:

25.03.2015 EP 15160878

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

28.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BANASZAK, BRIAN J.;
WALKER, ROLAND;
SEDA, LIBOR;
BARTH, JOHANNES;
MICHELS, GIBBERT y
NESTLE, NIKOLAUS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 763 440 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

Procedimiento para preparar composiciones poliméricas termoplásticas con grado optimizado de reticulación

- 5 Se revela un procedimiento para preparar composiciones poliméricas termoplásticas (masas de moldeo) con grado optimizado de reticulación. La invención se ocupa de un procedimiento para preparar copolímeros, en particular copolímeros de injerto, con grado optimizado de reticulación.
- 10 Se conoce desde hace décadas preparar composiciones poliméricas termoplásticas al modificarse polímeros termoplásticos incorporando elastómeros (cauchos) para obtener así composiciones termoplásticas modificadas de manera resistente al impacto. Esto sucede, por ejemplo, mediante copolimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho así como mediante la mezcla posterior de este copolímero de injerto con una matriz polimérica producida por separado, que puede constar, por ejemplo, de un copolímero de estireno-acrilonitrilo o de un copolímero de metilestireno-acrilonitrilo.
- 15 Los elastómeros se caracterizan por que son dimensionalmente estables, pero elásticamente deformables. Su punto de transición vítrea se encuentra por debajo de la temperatura de funcionamiento normal. Estas propiedades se consiguen por que las cadenas poliméricas individuales del elastómero se ligan entre sí por enlaces covalentes. Se habla entonces de un polímero reticulado. El grado de reticulación es responsable de manera decisiva de las propiedades del polímero. A este respecto, se puede observar que, en sistemas comparables con un grado creciente de reticulación, los materiales se vuelven más rígidos, más duros y más resistentes a la corrosión, pero en contrapartida también aumentan propiedades más bien indeseables, tales como fragilidad del material. Se denominan elastómeros los polímeros con un grado medio de reticulación, mientras que los termoplásticos frecuentemente presentan un bajo grado de reticulación y los duroplásticos presentan un alto grado de reticulación.
- 20 El grado de reticulación es una medida cuantitativa para la caracterización de redes poliméricas. Por ejemplo, se calcula como cociente del número de moles de elementos constituyentes básicos reticulados y el número de moles de los elementos constituyentes básicos presentes en conjunto en este producto macromolecular (red).
- 25 Se indica o bien como número adimensional o bien en porcentaje (fracción de cantidad de sustancia). Hay que diferenciar de esto la densidad de reticulación de un polímero, que indica el número de puntos de reticulación con respecto al volumen.
- 30 El grado máximo de reticulación de un polímero resulta de la formulación de la red polimérica. Esto representa un grado teórico de reticulación, que en la práctica casi nunca se logra, puesto que durante la polimerización (formación de red), entre otras cosas, debido al impedimento espacial que ocurre, no todos los elementos constituyentes reticulables encuentran un reactivo y las otras condiciones de reacción también pueden influir en la reticulación.
- 35 El grado teórico de reticulación se calcula a partir de la composición de la mezcla de monómeros. El grado de reticulación realmente obtenido puede determinarse analíticamente después de la polimerización, por ejemplo, por medio de métodos espectroscópicos, tales como la espectroscopía de RMN (véase K. Saalwächter, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2007, 51, pág. 1-35; R. Kimmich, N. Fatkullin, *Advances in Polymer Science*, 2004, 170, pág. 1-113).
- 40 El documento WO 2013/060914 se ocupa de la caracterización de un látex elastomérico mediante espectroscopía de RMN de campo bajo. Los látex de caucho natural se investigan en cuanto a su estructura de red mediante espectroscopía de doble coherencia cuántica durante varias etapas de procesamiento del caucho natural.
- 45 Los documentos EP-A 0022200 y JP-A 2001/011283 enseñan copolímeros de butadieno-estireno (ABS), su preparación y la determinación de los tiempos de relajación en este sentido por medio de mediciones de RMN. El documento WO 2008/020012 enseña la preparación de ABS, incluyendo la aglomeración de las partículas de látex.
- 50 En *Analytica Chimica Acta*, vol. 604, 2007, páginas 54-61 se describe la investigación de copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno mediante espectroscopía de RMN de dominio de tiempo de campo bajo.
- 55 Para poder preparar sistemáticamente elastómeros con propiedades selectivas, es importante por ello controlar con exactitud el procedimiento para la preparación de polímeros reticulados. Puesto que una pluralidad de factores influyen en las reacciones de reticulación, esto puede realizarse de diferentes maneras, tales como, por ejemplo, controlando la temperatura de reacción o agregando reguladores de peso molecular tales como, por ejemplo, agentes de reticulación y reactivos de transferencia de cadena. Tales reguladores de peso molecular se añaden habitualmente a las mezclas de polimerización en una cantidad del 0 al 3 % en peso. En particular, los reactivos de transferencia de cadena representan frecuentemente un factor que debería reducirse en cuanto a la contaminación de los plásticos y propiedades indeseables.
- 60 A causa de las numerosas influencias en el grado de reticulación de un polímero durante la reacción de polimerización, resulta problemática la regulación del grado de reticulación en elastómeros sintéticos. Las
- 65

propiedades se ven influidas tanto por los eductos, como por los aditivos, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción y otros parámetros tales como el grado de ramificación. Por eso, parece necesario proporcionar un procedimiento que posibilite determinar el grado de reticulación de un componente elastomérico y adaptar el procedimiento de polimerización al mismo, con el fin de obtener así polímeros con propiedades optimizadas. Aparte de eso, también debería lograrse una reducción de los reactivos de transferencia de cadena que van a añadirse.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento con el que pueda prepararse una composición polimérica que presente propiedades mecánicas optimizadas, y en el que simultáneamente se utilice un bajo contenido de reactivo de transferencia de cadena. El objetivo se resuelve mediante el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones.

Se enseña un procedimiento para preparar una composición polimérica termoplástica (A), que contiene al menos un copolímero de estireno (a) y al menos un modificador de resistencia al impacto polimérico (b), que comprende un copolímero (b1) como base de injerto y al menos un superestrato de injerto (b2) así como, dado el caso, otros aditivos (C). El procedimiento comprende las siguientes etapas:

(1) proporcionar un copolímero reticulado (b1) polimerizando una mezcla de monómeros, que comprende:

- (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
- (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo,
- (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y
- (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1);

(2) aplicar al menos un superestrato de injerto (b2) al copolímero (b1) mediante la polimerización de una mezcla de monómeros, que comprende:

- (b21): del 65 al 95 % en peso de al menos un monómero vinilaromático,
- (b22): del 5 al 35 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, y
- (b23): del 0 al 30 % en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: metacrilato de metilo (MMA), anhídrido maleico (MSA) y N-fenilmaleimida (N-PMI),

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el superestrato de injerto (b2), en presencia del copolímero (b1) como base de injerto, para formar así el modificador de resistencia al impacto (b); y

(3) mezclar el al menos un copolímero de estireno (a) y el al menos un modificador de resistencia al impacto (b), para obtener así la composición polimérica (A).

La invención también se refiere a un procedimiento en el que la concentración del reactivo de transferencia de cadena (b14) con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1) asciende a del 0,1 al 0,6 % en peso.

La invención también se refiere a un procedimiento en el que, para proporcionar el copolímero (b1), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización se añade un reactivo de transferencia de cadena (b14) del grupo que comprende mercaptanos, fosfinatos, bisulfitos, terpinoles y α -metilestireno dimérico y mezclas de los anteriores.

La invención también se refiere a un procedimiento en el que, para proporcionar el copolímero (b1), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización se añade como monómero (b13) polifuncional adicional reticulante al menos un monómero bifuncional con al menos dos grupos reactivos insaturados del grupo que comprende diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, acrilato de triclocenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo (AMA), acrilato de dicitlopentadienilo (DCPA) y mezclas de los anteriores.

Aparte de eso, se enseña una composición polimérica termoplástica (A) que se puede obtener o se ha obtenido según el procedimiento descrito.

También se enseña una composición polimérica (A), que contiene un copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN) como copolímero de estireno (a), así como un copolímero que contiene butadieno o un copolímero que contiene acrilato como modificador de resistencia al impacto (b) polimérico.

Aparte de eso, se enseña el uso de la composición polimérica (A) termoplástica para la preparación de piezas moldeadas, láminas o recubrimientos.

El objeto de la invención es un procedimiento para optimizar el grado de reticulación (V) de un copolímero reticulado (b1) como base de injerto para un modificador de resistencia al impacto (b) polimérico, preparado a partir de una mezcla de monómeros, que comprende:

- 5 (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
 (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo,
 10 (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1), comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 15 (i) polimerizar la mezcla de monómeros para preparar el copolímero (b1);
 (ii) determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1) obtenido en la etapa (i) mediante mediciones de relajación de RMN;
 (iii) polimerizar una mezcla de monómeros modificados para preparar un copolímero modificado (b1'), adaptándose los parámetros de la reacción de polimerización dependiendo del grado de reticulación (V) del
 20 copolímero (b1) determinado de acuerdo con la etapa (ii) y del grado deseado de reticulación (V') del copolímero (b1') como base de injerto; y
 (iv) dado el caso, repetir las etapas (i) a (iii), hasta que se alcance un grado deseado de reticulación (V'),

25 estando caracterizado el procedimiento de acuerdo con la presente invención, aparte de eso, de acuerdo con las reivindicaciones.

Por lo tanto, aparte de eso, la invención se refiere a un procedimiento en el que para la determinación del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) se usa el tiempo de relajación transversal T2.

30 Por eso, la invención también se refiere a un procedimiento en el que la determinación del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) se realiza usando un espectrómetro de RMN de campo bajo a una intensidad de campo en el intervalo de 0,001 a 1,5 teslas, preferentemente de 0,1 a 0,6 teslas.

35 La invención también se refiere a un procedimiento en el que, para proporcionar el copolímero (b1'), dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado a partir de la primera reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (ii), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (iii) se añade adicionalmente un monómero (b13) polifuncional reticulante como agente de reticulación y/o un reactivo de transferencia de cadena (b14), o se modifica la temperatura de reacción durante la reacción de polimerización, o una combinación de estas medidas.

40 La invención también se refiere a un procedimiento en el que, para proporcionar el copolímero (b1'), la mezcla de reacción de la reacción de polimerización se somete a un cambio de temperatura de al menos 10 °C.

45 La invención también se refiere a un procedimiento en el que a la mezcla de reacción se añade un reactivo de transferencia de cadena en una concentración del 0,1 al 0,6 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1').

50 Aparte de eso, también se enseña el uso del procedimiento descrito para preparar un copolímero (b1') con grado optimizado de reticulación (V').

La composición polimérica (A) termoplástica enseñada puede constar preferentemente de los componentes poliméricos (a) y (b):

55 (a): del 30 al 95 % en peso, con respecto a la composición polimérica (A), de al menos un copolímero de estireno (a) con una masa molar promedia en peso Mw de 150 000 a 360 000 g/mol, seleccionada de copolímeros vinilaromáticos, seleccionados del grupo consta de:
 copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleinimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida,
 60 copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de α -metilestireno-acrilonitrilo-t-butilo y copolímeros de metacrilato de estireno-acrilonitrilo-t-butilo,

(b): del 5 al 70 % en peso, con respecto a la composición polimérica (A), de al menos un modificador de resistencia al impacto (b), que consta de:

65 (b1): del 20-90 % en peso, con respecto al modificador de resistencia al impacto (b), de un copolímero de uno

o varios monómeros como base de injerto, obtenido por copolimerización de una mezcla de monómeros, que comprende:

5 (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
 (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y metacrilato de metilo
 (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y
 (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena, con respecto a la cantidad
 10 total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1);

(b2): del 10 al 80 % en peso, con respecto al modificador de resistencia al impacto (b), de un superestrato de injerto de uno o varios monómeros, que consta de:

15 (b21): del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso, más preferentemente del 75 al 85 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno,
 (b22): del 5 al 35 % en peso, preferentemente de 10 al 30 % en peso, más preferentemente del 15 al 25 % en peso, de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo, y
 20 (b23): del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, más preferentemente del 0 al 15 % en peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI,

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el superestrato de injerto (b2);

25 dando como resultado la suma del copolímero de estireno (a) y el modificador de resistencia al impacto (b) el 100 % en peso.

30 La viscosidad (medida según la norma ISO 11443) de la composición polimérica (A) a tasas de cizallamiento de 1 a 10 s^{-1} y a temperaturas de 250 °C preferentemente no es superior a $1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

El índice de fluidez volumétrico (MVR, por sus siglas en inglés, medido según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende preferentemente a más de 6 ml/10 min.

35 La determinación de la masa molar promedio en peso M_w se realiza mediante procedimientos conocidos de GPC con detección UV.

40 En la composición polimérica (A) termoplástica, el porcentaje del polímero (a) asciende preferentemente a del 40 al 90 % en peso y el porcentaje del modificador de resistencia al impacto (b) asciende a del 60 al 10 % en peso. Más preferentemente, en la composición polimérica (A), el porcentaje del polímero (a) asciende a del 50 al 80 % en peso y el porcentaje del modificador de resistencia al impacto (b) asciende a del 50 al 20 % en peso. En particular, en la composición polimérica (A), el porcentaje del polímero (a) asciende a del 60 al 75 % en peso y el porcentaje del modificador de resistencia al impacto (b) asciende a del 40 al 25 % en peso.

45 Copolímero de estireno (a)

50 El copolímero de estireno (a) forma una fase dura con una temperatura de transición vítrea TG de $> 20 \text{ °C}$. Las masas molares promedio en peso M_w de los copolímeros de estireno (a) ascienden habitualmente a de 150 000 a 360 000 g/mol, preferentemente a 150 000 a 300 000 g/mol, más preferentemente a de 150 000 a 270 000 g/mol, de manera incluso más preferente a de 150 000 a 250 000 g/mol, en particular a 150 000 a 220 000 g/mol.

55 Como copolímero de estireno (a) pueden utilizarse copolímeros vinilaromáticos, seleccionados del grupo que consta de copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-fenilmaleimida, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo-fenilmaleinimida, copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de α -metilestireno-acrilonitrilo-t-butilo y copolímeros de metacrilato de estireno-acrilonitrilo-t-butilo.

60 En el caso de los polímeros (a) mencionados anteriormente, se trata preferentemente de polímeros amorfos. Preferentemente, como copolímeros de estireno (a) se usan copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de estireno-metacrilato de metilo (SMMA) y/o copolímeros de estireno-anhídrido maleico (SMSA). Resultan preferentes copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN).

65 Los copolímeros de SAN y los copolímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) que se pueden utilizar como copolímero de estireno (a) generalmente contienen del 18 a 35 % en peso, preferentemente del 20 al 32 % en peso, más preferentemente del 22 al 30 % en peso de acrilonitrilo (AN), y del 82 al 65 % en peso, preferentemente del 80

al 68 % en peso, más preferentemente del 78 al 70 % en peso, de estireno (S) o α -metilestireno (AMS), dando como resultado la suma de estireno o α -metilestireno y acrilonitrilo el 100 % en peso.

5 Los copolímeros SAN y AMSAN utilizados presentan generalmente una masa molar promedio en peso Mw de 150 000 a 350 000 g/mol, preferentemente a 150 000 a 300 000 g/mol, más preferentemente de 150 000 a 250 000 g/mol, y de manera incluso más preferente de 150 000 a 200 000 g/mol.

10 Los copolímeros de SMMA que pueden utilizarse como copolímero de estireno (a) contienen generalmente del 18 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso de metacrilato de metilo (MMA), y del 50 al 82 % en peso, preferentemente del 80 al 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MMA el 100 % en peso.

15 Los copolímeros de SMSA que pueden utilizarse como copolímero de estireno (a) contienen generalmente del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso de anhídrido maleico (MSA), y del 60 al 90 % en peso, preferentemente del 80 al 70 % en peso de estireno, dando como resultado la suma de estireno y MSA el 100 % en peso.

20 El copolímero de estireno (a) tiene un número de viscosidad VZ (determinado según la norma DIN 53 726 a 25 °C, en una solución al 0,5 % en peso del polímero (A) en dimetilformamida) de 50 ml/g a 120 ml/g, preferentemente de 52 ml/g a 100 ml/g y más preferentemente de 55 ml/g a 80 ml/g.

25 Los copolímeros de estireno (a) se obtienen de manera conocida mediante polimerización en masa, en solución, en suspensión, en precipitación o en emulsión, siendo preferente la polimerización en masa y en solución. Los detalles de estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser Múnich 1996, pág. 104 y siguientes así como en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (ed. J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 27 a 29) y en el documento GB-A 1472195.

30 Los copolímeros comerciales SAN tales como, por ejemplo, Luran® de la empresa Styrolution (Frankfurt) son adecuados como copolímeros SAN. Preferentemente, se utilizan copolímeros SAN con una relación S/AN (en porcentaje en peso) de 81/19 a 67/33 y una MVR (medida según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) de al menos 10 ml/10 min, tal como, por ejemplo, Luran 368.

35 Modificador de resistencia al impacto (b) polimérico

El modificador de resistencia al impacto (b) forma una fase blanda con una temperatura de transición vítrea TG de < 0 °C, preferentemente de < -20 °C, más preferentemente de < -40 °C.

40 El tamaño de partícula de los modificadores de resistencia al impacto (b) asciende generalmente a al menos 50 nm y como máximo a 8 μ m, preferentemente de 60 nm a 5 μ m, más preferentemente de 80 nm a 3 μ m, de manera incluso más preferente de 80 nm a 2 μ m. Pueden prepararse modificadores de resistencia al impacto (b) de acuerdo con la invención con distribuciones de tamaño de partícula bi-, tri- o multimodal.

De acuerdo con la invención, el modificador de resistencia al impacto (b) a menudo contiene:

45 (b1): del 20 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso, más preferentemente del 45 al 85 % en peso, de manera incluso más preferente del 50 al 80 % en peso, de un copolímero de uno o varios monómeros como base de injerto, obtenido por copolimerización de una mezcla de monómeros, que comprende:

50 (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
 (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonomero adicional seleccionado de: estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, y metacrilato de metilo
 (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y
 (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

55 con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1);
 (b2): del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, más preferentemente del 15 al 55 % en peso, de manera incluso más preferente del 20 al 50 % en peso, de un superestrato de injerto de uno o varios monómeros, que consta de:

60 (b21): del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 70 al 90 % en peso, más preferentemente del 75 al 85 % en peso, de al menos un monómero vinilaromático, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, en particular estireno,
 (b22): del 5 al 35 % en peso, preferentemente de 10 al 30 % en peso, más preferentemente del 15 al 25 % en peso, de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo, y
 (b23): del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, más preferentemente del 0 al 15 % en

peso, de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado seleccionado de: MMA, MSA y N-PMI, preferentemente MMA,

5 con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el superestrato de injerto (b2).

Como dienos conjugados (b11) se consideran dienos con de 4 a 8 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, piperileno y cloropreno o sus mezclas. Se usan preferentemente butadieno o isopreno o sus mezclas, de manera incluso más preferente butadieno.

10 Los copolímeros (b1) a base de dienos conjugados (b11) son, por ejemplo, copolímeros de los dienos conjugados (b11) anteriormente mencionados entre sí, copolímeros de tales dienos con acrilatos (b11), en particular acrilato de n-butilo, y copolímeros de tales dienos con los comonómeros (b12) seleccionados de estireno, α-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo, que se prepararon en la cantidad indicada en presencia de un reactivo de transferencia de cadena (b14).

15 Los polímeros de dieno también pueden contener monómeros (b13) polifuncionales adicionales reticulantes. Ejemplos de ello son monómeros que contienen dos o más enlaces dobles capaces de copolimerizar, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triciclododecenílico tales como acrilato de triciclododecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de diciclopentadienilo (DCPA). Preferentemente, se utilizan ésteres de alcohol triciclododecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo. Los polímeros de dieno preferentes son copolímeros disponibles comercialmente de butadieno, butadieno-estireno, butadieno-metacrilato de metilo, butadieno-acrilato de n-butilo, butadieno-acrilonitrilo y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); resultan especialmente preferentes los copolímeros de ABS.

20 Tales copolímeros de dieno (b1) preferentes y modificadores de resistencia al impacto de ABS (b) se describen en el documento EP 0 993 476.

25 En el caso de los copolímeros (b1) a base de acrilatos, se trata generalmente de polímeros de acrilato de alquilo de uno o varios acrilatos de alquilo C4-C8, usándose preferentemente al menos parcialmente acrilato de butilo, de hexilo, de octilo o de 2-etilhexilo. Estos polímeros de acrilato de alquilo pueden contener hasta el 29 % en peso de monómeros formadores de polímeros duros tales como estireno, α-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo incorporados por polimerización.

30 En el caso de los modificadores de resistencia al impacto (b) anteriormente mencionados, se trata preferentemente de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y/o acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA).

35 Una forma de realización preferente son los copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA). Los copolímeros de acrilato contienen además hasta el 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, de monómeros (b13) polifuncionales reticulantes (monómeros de reticulación). Ejemplos de ello son monómeros que contienen dos o más enlaces dobles capaces de copolimerizar, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triciclododecenílico tales como acrilato de triciclododecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de diciclopentadienilo (DCPA). Preferentemente, se utilizan ésteres de alcohol triciclododecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo.

40 El modificador de resistencia al impacto (b) producido de acuerdo con la invención es más preferentemente un modificador de resistencia al impacto de ABS (b) con

45 (b1): del 40 al 90 % en peso, con respecto al modificador de resistencia al impacto (b), de una base de injerto que consta de:

(b11): del 70 al 99,99 % en peso, preferentemente del 90 al 99,89 % en peso de butadieno,

(b12): del 0 al 29 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, de estireno, y

(b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

50 con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1); y

(b2): del 10 al 60 % en peso, con respecto al modificador de resistencia al impacto (b), de un superestrato de injerto que consta de:

(b21): del 65 al 95 % en peso de estireno,

(b22): del 5 al 35 % en peso de acrilonitrilo, y
 (b23): del 0 al 30 % en peso de MMA,

5 con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el superestrato de injerto (b2).

10 En el caso del componente blando, se trata preferentemente de un copolímero constituido en múltiples fases (denominado "estructura de núcleo/envoltura", "core/shell morphology"). Por ejemplo, un núcleo elástico como el caucho (temperatura de transición vítrea $T_g < 50\text{ °C}$) puede estar envuelto por una envoltura "dura" (polímeros con $T_g > 50\text{ °C}$) o viceversa. Se conocen tales copolímeros de injerto de núcleo-envoltura.

Procedimiento para preparar modificadores de resistencia al impacto (b)

15 Los procedimientos para preparar los modificadores de resistencia al impacto (b) se conocen en principio por el experto y se describen en la bibliografía. Los productos correspondientes están parcialmente disponibles comercialmente. Ha resultado ser especialmente ventajosa la preparación por polimerización en emulsión (documentos DE-C 12 60 135 y EP 0 993 476 B1). En general, la preparación de los modificadores de resistencia al impacto (b) comprende la preparación de un copolímero (b1) como base de injerto y la preparación de un superestrato de injerto (b2).

20 Preparación del copolímero (b1)

25 Habitualmente, se polimeriza de 20 a 100 °C, preferentemente de 30 a 80 °C. Por regla general, se usan conjuntamente emulsionantes habituales, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, alquilsulfatos, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con de 10 a 30 átomos de carbono, sulfosuccinatos, sulfonatos de éter o jabones resinosos. Preferentemente se toman las sales de metales alcalinos, en particular las sales de Na y de K, de alquilsulfonatos o ácidos grasos con de 10 a 18 átomos de carbono.

30 Por regla general, los emulsionantes se utilizan en cantidades del 0,5 al 5 % en peso, en particular del 0,5 al 3 % en peso, con respecto a los monómeros utilizados durante la preparación del copolímero (b1),

35 Preferentemente, se usa suficiente agua para preparar la dispersión de manera que la dispersión terminada tenga un contenido de sólidos del 20 al 50 % en peso. Habitualmente, se trabaja con una relación de agua/monómero de 2:1 a 0,7:1.

40 Para iniciar la reacción de polimerización son adecuados todos los formadores de radicales que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada, así, tanto aquellos que se descomponen térmicamente solos, como aquellos que hacen esto en presencia de un sistema redox. Como iniciadores de polimerización se consideran preferentemente formadores de radicales libres, por ejemplo, peróxidos tales como preferentemente peroxosulfatos (por ejemplo, persulfato de sodio o de potasio) y compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo. Sin embargo, también pueden utilizarse sistemas redox, en particular aquellos a base de hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno.

45 Por regla general, los iniciadores de polimerización se utilizan en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso, con respecto a los monómeros de base de injerto (b11) y (b12). Preferentemente, los iniciadores de polimerización se utilizan en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización, en particular en una cantidad del 0,2 al 0,4 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero, de la mezcla de polimerización para la preparación del copolímero (b1).

50 Los formadores de radicales y también los emulsionantes se agregan al lote de reacción, por ejemplo, de forma discontinua como cantidad total al comienzo de la reacción, o de forma dividida en varias porciones intermitentemente al comienzo y en uno o varios momentos posteriores, o se agregan de forma continua durante un determinado intervalo de tiempo.

55 La adición continua también puede realizarse a lo largo de un gradiente, que puede ser, por ejemplo, ascendente o descendente, lineal o exponencial, o incluso progresivo (función escalonada).

60 Los reactivos de transferencia de cadena se utilizan en una concentración inferior al 0,75 % en peso, en particular inferior al 0,7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero utilizado. Preferentemente, los reactivos de transferencia de cadena se utilizan en un intervalo de cantidad del 0,01 al 0,7 % en peso, preferentemente en un intervalo del 0,1 al 0,6 % en peso, en particular en un intervalo del 0,2 al 0,6 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero que se utiliza para preparar el copolímero (b1). Resulta especialmente preferente una adición en un intervalo de cantidad del 0,3 al 0,6 % en peso, en particular del 0,4 al 0,55 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero.

65

Reactivos de transferencia de cadena adecuados son por ejemplo, mercaptanos, fosfinatos, bisulfitos, terpinoles y α -metilestireno dimérico, en particular mercaptometanol, tioglicolato de etilhexilo, mercaptano de n-dodecilo, mercaptano de t-dodecilo, ácido mercaptopropiónico, disulfito de bis(isopropilxantógeno), hipofosfito de sodio (NHP) y mezclas de los mismos.

5 Más preferentemente, se usa mercaptano de t-dodecilo como reactivo de transferencia de cadena en un intervalo de cantidad del 0,01 al 0,7 % en peso, preferentemente en un intervalo del 0,1 al 0,6 % en peso, en particular en un intervalo del 0,2 al 0,6 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero que se utiliza para preparar el copolímero (b1). Resulta especialmente preferente una adición de mercaptano de t-dodecilo en un intervalo de
10 cantidad del 0,3 al 0,6 % en peso, en particular del 0,4 al 0,55 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero.

Aparte de eso, pueden añadirse monómeros polifuncionales adicionales reticulantes como agentes de reticulación en una cantidad del 0 al 10 % en peso.

15 Agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triciclododecenílico tales como acrilato de triciclododecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de dicitopentadienilo (DCPA), así como mezclas de los anteriores. Preferentemente, se utilizan ésteres de alcohol triciclododecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo.
20

Los reactivos de transferencia de cadena y los agentes de reticulación se agregan de manera discontinua o continua al lote de reacción, como se describió previamente para los formadores de radicales y los emulsionantes. Preferentemente, la cantidad de adición y el momento de adición de reguladores de peso molecular se seleccionan dependiendo del grado deseado de reticulación de la polimerización. La adición se realiza preferentemente de manera discontinua. Por ejemplo, la adición se realiza en de 1 a 7 etapas, preferentemente en de 2 a 5 etapas, en particular en de 3 a 4 etapas.
25
30

En principio, el momento de adición se puede seleccionar libremente. Preferentemente, la primera adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar después de que haya pasado aproximadamente del 10 al 20 % del tiempo total de reacción desde el inicio de la polimerización, en particular después de que haya transcurrido aproximadamente del 12 al 16 % del tiempo de reacción, más preferentemente después de que haya transcurrido aproximadamente del 13 al 14 % del tiempo de reacción.
35

Preferentemente, la segunda adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar después de que haya pasado aproximadamente del 45 al 55 % del tiempo total de reacción desde el inicio de la polimerización, en particular después de que haya transcurrido aproximadamente del 49 al 53 % del tiempo de reacción, más preferentemente después de que haya transcurrido aproximadamente del 50 al 52 % del tiempo de reacción. Preferentemente, la tercera adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar después de que haya pasado aproximadamente del 90 al 100 % del tiempo total de reacción desde el inicio de la polimerización, en particular después de que haya transcurrido aproximadamente del 95 al 99,5 % del tiempo de reacción, más preferentemente después de que haya transcurrido aproximadamente del 97 al 99 % del tiempo de reacción.
40
45

La duración de la polimerización asciende a de 1 minuto a 20 horas, en particular de 1 hora a 16 horas, preferentemente de 4 horas a 12 horas.

50 Con un tiempo de reacción total ejemplar de 8,5 horas, esto da como resultado, por ejemplo, el siguiente esquema de adición: Preferentemente, la primera adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar de 50 a 90 minutos después del inicio de la polimerización, en particular después de 60 a 80 minutos, más preferentemente después de 65 a 75 minutos. Preferentemente, la segunda adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar de 240 a 280 minutos después del inicio de la polimerización, en particular después de 250 a 270 minutos, más preferentemente después de 255 a 265 minutos. Preferentemente, la tercera adición de reactivos de transferencia de cadena o agentes de reticulación tiene lugar de 480 a 510 minutos después del inicio de la polimerización, en particular después de 490 a 510 minutos, más preferentemente después de 495 a 505 minutos.
55

60 La cantidad añadida de reactivo de transferencia de cadena o agente de reticulación puede ser la misma en cada etapa de adición y puede corresponder a un porcentaje uniforme de la cantidad total añadida. Sin embargo, preferentemente, en la primera etapa de adición se añade más reactivo de transferencia de cadena o agente de reticulación que en la última etapa de adición. Por ejemplo, en el caso de un esquema de adición de tres etapas, en la primera y segunda etapa de adición, se añaden en cada caso aproximadamente del 35 al 45 % en peso de la cantidad total de reactivo de transferencia de cadena o agente de reticulación, mientras que en la tercera etapa de adición se añaden aproximadamente del 10 al 30 % en peso de la cantidad total de reactivo de transferencia de
65

cadena o agente de reticulación.

5 Para mantener un valor de pH constante, que se encuentra preferentemente en de 6 a 9, pueden usarse conjuntamente sustancias tampón tales como $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, hidrogenocarbonato de sodio o tampón a base de ácido cítrico/citrato. Los reguladores y las sustancias tampón se utilizan en las cantidades habituales, de manera que no hay necesidad de más detalles.

10 En una forma de realización especial, el copolímero (b1) también puede prepararse polimerizando los monómeros (b11) a (b13) en presencia del reactivo de transferencia de cadena (b14) y de un látex finamente dividido (denominado "proceso de látex de semilla" de la polimerización).

15 Este látex se carga inicialmente y puede constar de monómeros formadores de polímeros elásticos como el caucho, o incluso de otros monómeros como los que ya se han mencionado. Látex de semilla adecuados constan, por ejemplo, de polibutadieno o poliestireno. Resultan especialmente preferentes látex de semilla de poliestireno.

20 En otra forma de realización preferente, el copolímero (b1) puede prepararse en el denominado procedimiento de alimentación. En este procedimiento, un determinado porcentaje de los monómeros (b11) a (b13) y del reactivo de transferencia de cadena (b14) se cargan inicialmente y se inicia la polimerización, después de lo cual, el resto de los monómeros (b11) a (b13) y, dado el caso, del reactivo de transferencia de cadena (b14) ("porcentaje de alimentación") se agregan como alimentación durante la polimerización.

25 Los parámetros de alimentación (forma del gradiente, cantidad, duración, etc.) dependen de las otras condiciones de polimerización. Las declaraciones hechas respecto al modo de adición del inicio radical o emulsionante también se aplican en este caso de manera análoga. En el procedimiento de alimentación, el porcentaje cargado inicialmente de los monómeros para la preparación de (b1) asciende preferentemente a del 5 al 50, más preferentemente del 8 al 40 % en peso, con respecto a (b1). Preferentemente, el porcentaje de alimentación de (b11) a (b13) se deja alimentar en el plazo de 1 a 18 horas, en particular de 2 a 16 horas, de manera incluso más preferente de 4 a 12 horas.

30 Las condiciones exactas de polimerización, en particular el tipo, la cantidad y la dosificación del emulsionante y de los otros auxiliares de polimerización se eligen preferentemente de manera que el látex obtenido del modificador de resistencia al impacto (b) presenta un tamaño de partícula promedio, definido por el valor d50 de la distribución del tamaño de partícula, de 80 a 1000 nm, preferentemente de 85 a 600 nm y más preferentemente de 90 a 500 nm.

35 Habitualmente, la polimerización del copolímero (b1) se lleva a cabo seleccionando las condiciones de reacción de tal manera que resulte una base de injerto con un determinado estado de reticulación. Como parámetros esenciales para ello hay que considerar la temperatura y la duración de la reacción, la relación de monómeros, reguladores, iniciador de radicales y, por ejemplo, durante el procedimiento de alimentación, la velocidad de alimentación y la cantidad y el momento de adición del regulador y el iniciador. Para el modo de proceder preciso, se hace referencia a la siguiente descripción del procedimiento para optimizar el grado de reticulación.

45 Las condiciones de reacción pueden coordinarse entre sí de tal manera que las partículas de polímero presenten una distribución de tamaño de partícula bimodal, así, una distribución de tamaño con dos máximos más o menos pronunciados. El primer máximo es más pronunciado (pico relativamente estrecho) que el segundo y se encuentra por regla general de 25 a 200 nm, preferentemente de 60 a 170 nm, más preferentemente de 70 a 150 nm. El segundo máximo es relativamente ancho y se encuentra por regla general de 150 a 800 nm, preferentemente de 180 a 700 nm, más preferentemente de 200 a 600 nm. A este respecto, el segundo máximo (de 150 a 800 nm) se encuentra con mayores tamaños de partícula que el primer máximo (de 25 a 200 nm).

50 Preferentemente, la distribución del tamaño de partícula bimodal se logra mediante una aglomeración (parcial) de las partículas de polímero. Para ello puede procederse, por ejemplo, como sigue: los monómeros (b11) a (b13) se polimerizan en presencia del reactivo de transferencia de cadena (b14), los cuales constituyen el núcleo, hasta una conversión de habitualmente al menos el 90 %, preferentemente mayor del 95 %, con respecto a los monómeros utilizados. Esta conversión se alcanza por regla general después de 4 a 20 horas. El látex polimérico obtenido tiene un tamaño de partícula promedio d50 de 200 nm como máximo y una distribución de tamaño de partícula estrecha (sistema casi monodisperso).

60 En el segundo paso, el látex polimérico se aglomera. Por regla general, esto sucede agregando una dispersión de un polímero de éster acrílico. Preferentemente, se utilizan dispersiones de copolímeros de ésteres (alquilo C1-C4) del ácido acrílico, preferentemente de acrilato de etilo, con del 0,1 al 10 % en peso de monómeros que forman polímeros polares, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilolmetacrilamida o N-vinilpirrolidona. Resulta especialmente preferente un copolímero del 96 % de acrilato de etilo y el 4 % de metacrilamida. La dispersión aglomerante también puede contener, dado el caso, varios de los polímeros de éster acrílico mencionados.

65 La concentración de los polímeros de éster acrílico en la dispersión usada para la aglomeración debería encontrarse

generalmente entre el 3 y el 40 % en peso.

5 En el caso de la aglomeración, se utilizan de 0,2 a 20, preferentemente de 1 a 5 partes en peso, de la dispersión aglomerante por 100 partes del látex polimérico, respectivamente calculado como sustancias sólidas. La aglomeración se lleva a cabo añadiendo la dispersión aglomerante al polímero. La velocidad de la adición normalmente no es crítica, generalmente dura aproximadamente de 1 a 30 minutos a una temperatura de entre 20 y 90 °C, preferentemente de entre 30 y 75 °C.

10 Aparte de por medio de una dispersión polimérica de éster acrílico, el látex polimérico también puede aglomerarse por otros agentes aglomerantes tales como, por ejemplo, anhídrido acético. También es posible una aglomeración mediante presión o congelación (aglomeración por presión o congelación). Los métodos mencionados se conocen por el experto.

15 En las condiciones mencionadas, solo se aglomera una parte de las partículas de polímero, de manera que se produce una distribución bimodal. A este respecto, después de la aglomeración generalmente están presentes más del 50 %, preferentemente entre el 75 % y el 95 %, de las partículas (distribución numérica) en el estado no aglomerado. El látex polimérico parcialmente aglomerado obtenido es relativamente estable, de manera que puede almacenarse y transportarse fácilmente sin que ocurra coagulación.

20 Para lograr una distribución de tamaño de partícula bimodal del modificador de resistencia al impacto (b), también es posible preparar dos modificadores de resistencia al impacto diferentes (b) y (b*), que se diferencian en su tamaño medio de partícula, por separado el uno del otro de manera habitual y combinar los modificadores de resistencia al impacto (b) y (b*) en la relación de cantidad deseada.

25 Preparación del superestrato de injerto (b2)

30 La preparación del superestrato de injerto (b2) puede realizarse en las mismas condiciones que la preparación del copolímero (b1), pudiendo prepararse el superestrato (b2) en una o varias etapas de procedimiento. Por ejemplo, en el caso de un injerto de dos pasos, puede polimerizarse en primer lugar, por ejemplo, estireno solo y después estireno y acrilonitrilo en dos etapas consecutivas.

35 Este injerto de dos pasos (en primer lugar estireno, después estireno/acrilonitrilo) es una forma de realización preferente. Más detalles sobre la preparación de los copolímeros de injerto o los modificadores de resistencia al impacto (b) están descritos en los documentos DE-OS 12 60 135 y 31 49 358.

40 Resulta ventajoso llevar a cabo la polimerización de injerto en el copolímero (b1) como base de injerto nuevamente en emulsión acuosa. Puede efectuarse en el mismo sistema que la polimerización de la base de injerto, pudiendo añadirse más emulsionante e iniciador. No es necesario que sean idénticos a los emulsionantes o iniciadores usados para preparar el copolímero (b1). Así, puede resultar conveniente, por ejemplo, usar un persulfato como iniciador para la preparación del copolímero (b1), pero utilizar un sistema iniciador redox para la polimerización del superestrato de injerto (b2). Por lo demás, para la elección del emulsionante, el iniciador y los auxiliares de polimerización se aplica lo mencionado en la preparación del copolímero (b1). La mezcla de monómeros que va a injertarse en la mezcla de reacción puede añadirse de una vez, intermitentemente en varios pasos o preferentemente de forma continua durante la polimerización.

45 En una forma de realización especialmente preferente, se agrega un agente reductor durante el injerto del copolímero (b1) como base de injerto con los monómeros (b21) a (b23).

50 Siempre que, durante el injerto del copolímero (b1), los polímeros no injertados se produzcan a partir de los monómeros (b21) a (b23), las cantidades, que se encuentran por regla general por debajo del 10 % en peso de (b2), se asignan a la masa del modificador de resistencia al impacto (b).

55 De acuerdo con una forma de realización preferente adicional, el modificador de resistencia al impacto (b) puede prepararse por polimerización en masa tal como se describe, por ejemplo, en "Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers" (ed. J. Scheirs, D. Priddy, Wiley, Chichester, Reino Unido, (2003), páginas 29 y 305 y siguientes).

Procedimiento para optimizar el grado de reticulación

60 El procedimiento de acuerdo con la invención para optimizar el grado de reticulación (V) de un copolímero reticulado

(b1) como base de injerto para un modificador de resistencia al impacto (b) polimérico comprende las siguientes etapas:

65 (i) polimerizar la mezcla de monómeros para preparar el copolímero (b1);
 (ii) determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1) obtenido en la etapa (i) mediante mediciones de

relajación de RMN;

(iii) polimerizar una mezcla de monómeros modificados para preparar un copolímero modificado (b1'), adaptándose los parámetros de la reacción de polimerización dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado de acuerdo con la etapa (ii) y del grado deseado de reticulación (V') del copolímero (b1') como base de injerto;

(iv) dado el caso, repetir las etapas (i) a (iii), hasta que se alcance un grado deseado de reticulación (V').

En cuanto al modificador de resistencia al impacto (b), al copolímero (b1) y al injerto (b2), se aplican las declaraciones hechas anteriormente.

De acuerdo con la etapa (i) del procedimiento, el copolímero (b1) se prepara por polimerización de una mezcla de monómeros definida. Todas las declaraciones hechas anteriormente sobre esta etapa de polimerización, la selección y la cantidad de monómeros así como otras indicaciones dadas se aplican correspondientemente.

La etapa (ii) del procedimiento se refiere a la determinación del grado de reticulación del copolímero (b1) obtenido en la etapa (i) por medio de mediciones de relajación de RMN.

La relajación del espín nuclear se describe por el tiempo de relajación longitudinal (tiempo de relajación de la red de espín) T1, que caracteriza el retorno de un sistema de espín nuclear excitado al equilibrio térmico, y por el tiempo de relajación transversal (tiempo de relajación espín-espín) T2, que describe cuánto tiempo puede detectarse una señal después de la excitación de RMN.

Ambos tiempos de relajación dependen de manera característica de la movilidad local del entorno molecular de los espines nucleares, que puede describirse mediante un tiempo de correlación τ . La dependencia del tiempo de relajación transversal de la movilidad molecular es monótona, de manera que puede interpretarse con ello como una especie de réometro cualitativo. Por eso, resulta preferente el uso del tiempo de relajación transversal T2.

Cuanto más reticulada esté una determinada red, menores son sus tiempos T2. Los tiempos T2 habituales para las bases de injerto (b1) de acuerdo con la invención son tiempos T2 en el intervalo de 2,0 a 7 ms, preferentemente de 2,5 a 6,0 ms y más preferentemente de 3,0 a 5,5 ms, medido en muestras filmadas a 140 °C.

La medición de los tiempos de relajación transversal T2 puede llevarse a cabo por medio de espectrómetros de RMN. Pueden usarse aparatos con intensidades de campo de 0,001 a 15 teslas. Resultan preferentes aparatos de RMN en el intervalo de campo bajo con intensidades de campo de 0,001 a 1,5 teslas, en particular de 0,1 a 0,6 teslas. Estos aparatos son pequeños, robustos y económicos. Pueden obtenerse informaciones analíticamente relevantes a partir de los tiempos de relajación del espín nuclear así como de las amplitudes de señal asociadas. Puesto que la determinación de los tiempos de relajación se realiza mediante el análisis de las señales de RMN en el dominio de tiempo en lugar del dominio de frecuencia como en el caso de la espectroscopía de RMN, también se habla de RMN con dominio de tiempo (TD-NMR, por sus siglas en inglés).

Para medir el tiempo de relajación, pueden investigarse muestras del copolímero (b1), muestras del modificador de resistencia al impacto (b), o muestras de la composición polimérica (A). Preferentemente, el grado de reticulación se determina mediante el modificador de resistencia al impacto (b) o la composición polimérica (A), en particular mediante el modificador de resistencia al impacto (b).

La determinación del tiempo T2 sucede por la medición de la relajación de RMN de una muestra filmada y deshidratada o de una muestra en forma de dispersión polimérica líquida. Para medir una muestra filmada, por ejemplo, la muestra se seca al vacío durante 3 horas a, por ejemplo, 80 °C tras ventilación durante la noche y luego se mide con un aparato de medición adecuado, por ejemplo, aparato minispec de la empresa Bruker, de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 30 °C a 140 °C.

La muestra también puede tomarse directamente de la mezcla de reacción sin preparación adicional de la muestra y puede medirse como dispersión polimérica líquida.

Para ello, puede aprovecharse la denominada secuencia SE-CPMG (Solid-Echo-Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Puede encontrarse más información sobre este método, por ejemplo, en: N. Nestle, K. Häberle, *Analytica Chimica Acta* 654 (2009) 35-39. La SE-CPMG es un método en el que se usa RMN de pulso para determinar el tiempo de relajación de espín-espín T2. Con este método, se generan ecos de espín a intervalos relativamente cortos. Resultan preferentes intervalos de tiempo de 80 μ s a 200 μ s. Las ventajas de este proceder son, por una parte, la velocidad, puesto que toda la disminución transversal de magnetización se lee con un solo proceso de excitación, y, por otra parte, la sensibilidad relativamente baja frente a los efectos de difusión en la fase líquida. En el caso del método CPMG, el error relacionado con la difusión depende solo linealmente del tiempo y puede mantenerse muy pequeño mediante intervalos cortos de pulso. Preferentemente, se llevan a cabo experimentos de SE-CPMG en dispersiones poliméricas líquidas de la base de injerto (b1) y de 20 °C a 50 °C, en particular de 25 °C a 40 °C.

Las muestras filmadas pueden investigarse mediante experimentos de eco de Hahn y experimentos de eco de

cuerpo sólido conocidos por el experto. El experimento de eco de Hahn (o experimento de eco de espín) se lleva a cabo con la secuencia de impulsos $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{eco}$, siendo τ el intervalo de tiempo entre los pulsos. En el caso del experimento de eco de cuerpo sólido, se genera un eco mediante una secuencia de dos pulsos de 90° orientados perpendicularmente entre sí, mediante lo cual se reenfoca la influencia de la interacción mutua dipolo-dipolo magnética de los núcleos en un cuerpo sólido. Las mediciones de RMN en muestras filmadas se llevan a cabo de 20°C a 150°C , preferentemente de 30°C a 140°C .

Solo son comparables las muestras que se han medido y preparado según el mismo método, puesto que la relajación depende considerablemente de las condiciones de medición, tales como, por ejemplo, la temperatura, y el tipo de preparación de muestra.

Para determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1), resultan preferentes mediciones de los tiempos de relajación transversal T2.

Las mediciones se llevan a cabo en particular por medio de espectroscopía de RMN de campo bajo a intensidades de campo de 0,001 a 1,5 teslas. Resultan más preferentes intensidades de campo de 0,1 a 0,6 teslas.

Estos pueden llevarse a cabo tanto en dispersiones poliméricas líquidas como en muestras poliméricas sólidas, por ejemplo, en forma de películas poliméricas. En el caso de la medición de dispersiones poliméricas, resulta preferente en particular el procedimiento SE-CPMG como procedimiento de medición. Las películas poliméricas se investigan preferentemente con un experimento de eco de Hahn o de eco de cuerpo sólido.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención la invención, se determina el grado de reticulación (V) del copolímero (b1) para adaptar así las condiciones de reacción de la reacción de polimerización para preparar el copolímero (b1) al grado deseado de reticulación. Esto sucede de tal forma que, en la etapa (iii) del procedimiento, se polimeriza una mezcla de monómeros modificados para preparar un copolímero (b1') modificado. Esta mezcla de monómeros modificados se diferencia de la primera mezcla de monómeros por que se varía la composición. En particular, se varían las cantidades de monómero (b13) reticulante adicional y de reactivo de transferencia de cadena (b14).

Aparte de eso, se adaptan los parámetros de la reacción de polimerización dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado de acuerdo con la etapa (ii) y del grado deseado de reticulación (V') del copolímero (b1') como base de injerto. Esto puede suceder cambiando la temperatura y duración de la reacción, la relación de monómeros, regulares e iniciador de radicales y, por ejemplo, durante el procedimiento de alimentación, cambiando la velocidad de alimentación, la cantidad y el momento de adición de regulador e iniciador. En particular, la reacción se controla mediante la adición de agentes de reticulación o reactivos de transferencia de cadena.

Los agentes de reticulación de acuerdo con la invención para controlar el grado de reticulación son los monómeros polifuncionales (b13) (monómeros de reticulación). Ejemplos de ello son monómeros que contienen dos o más enlaces dobles capaces de copolimerizar, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de dialilo, cianurato de tris-alilo, ésteres del alcohol triclododecenílico tales como acrilato de triclododecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de dialilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo y acrilato de diciclopentadienilo (DCPA).

Preferentemente, se utilizan ésteres de alcohol triclododecenílico, divinilbenceno, (met)acrilato de alilo y/o cianurato de tris-alilo.

Estos son adecuados especialmente para controlar el grado de reticulación de polímeros acrílicos, en particular de copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA).

Los reactivos de transferencia de cadena de acuerdo con la invención son, por ejemplo, tioglicolato de etilhexilo, mercaptano de n- o *terc.*-dodecilo u otros mercaptanos, terpinoles y α -metilestireno dimérico u otros compuestos adecuados para regular el peso molecular. Resultan especialmente adecuados tioglicolato de etilhexilo, mercaptano de n- o t-dodecilo. Estos son especialmente adecuados para controlar el grado de reticulación de polímeros de dieno, en particular de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

La invención también se refiere a un procedimiento en el que, para proporcionar el copolímero (b1'), dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado a partir de la primera reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (ii), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (iii) se añade adicionalmente un monómero (b13) polifuncional reticulante como agente de reticulación y/o un reactivo de transferencia de cadena (b14), o se modifica la temperatura de reacción durante la reacción de polimerización, o una combinación de estas medidas.

A este respecto, el cambio de temperatura asciende preferentemente al menos a 10°C , en particular al menos a

15°C.

La adición del agente de reticulación (b13) o del reactivo de transferencia de cadena (b14) puede realizarse sola o en combinación entre sí. Agentes de reticulación (b13) y reactivos de transferencia de cadena (b14) adecuados son los mencionados anteriormente.

La invención también se refiere a un procedimiento en el que, en la etapa (iii), a la mezcla de reacción se agrega un reactivo de transferencia de cadena en una concentración del 0,1 a 0,6 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización, para preparar el copolímero (b1').

Después de esta segunda polimerización de acuerdo con la etapa (iii), se determina el grado de reticulación (V) del copolímero (b1') obtenido en la etapa (ii). Esto a su vez puede investigarse mediante muestras del copolímero (b1'), muestras del modificador de resistencia al impacto (b') que contiene este copolímero (b1'), o muestras de la composición polimérica (A') preparada a partir de ella. Preferentemente, el grado de reticulación se determina mediante el modificador de resistencia al impacto (b') o la composición polimérica (A'), en particular mediante el modificador de resistencia al impacto (b'). La medición se lleva a cabo de acuerdo con las declaraciones hechas anteriormente.

Si los resultados de la investigación muestran que el grado de reticulación (V) obtenido no corresponde al grado deseado de reticulación (V'), entonces las etapas (i) a (iii) se repiten tantas veces como se desee hasta que se alcance un grado deseado de reticulación (V').

Preparación de la composición polimérica (A)

La preparación de la composición polimérica (A) enseñada en el presente documento a partir de los componentes (a) y (b) puede realizarse según todos los métodos conocidos. Aparte de eso, a la composición polimérica (A) pueden añadirse, dado el caso, aditivos (C). Estos se explican a continuación. Para preparar la composición polimérica, se debe realizar lo siguiente en detalle:

los modificadores de resistencia al impacto (b) con grado optimizado de reticulación se preparan según el procedimiento descrito, preferentemente por medio de polimerización en emulsión. El grado de reticulación, como ya se ha descrito, se ajusta por las medidas adecuadas. A este respecto, resulta preferente la determinación del grado de reticulación (V) por medio de la medición del tiempo de relajación transversal T2 en experimentos de RMN de campo bajo y la regulación del grado de reticulación por medio de la adición de reactivos de transferencia de cadena. En lugar de esto o en combinación, también pueden adoptarse otras medidas adecuadas familiares para el experto para ajustar el grado de reticulación.

La dispersión obtenida de los modificadores de resistencia al impacto (b) puede mezclarse o bien directamente con los componentes (a) y, dado el caso, (C), o bien puede elaborarse previamente.

La elaboración de la dispersión de los modificadores de resistencia al impacto (b) se realiza de una manera conocida en sí. Habitualmente, el modificador de resistencia al impacto (b) se precipita en primer lugar fuera de la dispersión, por ejemplo, agregando soluciones salinas precipitantes (tales como cloruro de calcio, sulfato de magnesio, alumbre) o ácidos (tales como ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) o incluso por congelación (coagulación por congelación). La fase acuosa puede separarse de manera habitual, por ejemplo, por cribado, filtración, decantación o centrifugación. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen modificadores de resistencia al impacto (b) resistentes al agua con un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a (b), pudiendo estar el agua residual, por ejemplo, tanto adherida externamente al modificador de resistencia al impacto (b) como encerrada en este.

El modificador de resistencia al impacto (b) puede secarse más de manera conocida después en caso necesario, por ejemplo, por aire caliente o por medio de una secadora instantánea. Del mismo modo, es posible elaborar la dispersión mediante secado por pulverización. Los modificadores de resistencia al impacto (b) se mezclan con el copolímero de estireno (a) y, siempre que estén contenidos, los otros aditivos (C), en un dispositivo de mezcla, produciendo una composición polimérica esencialmente fundida.

"Esencialmente fundida" significa que la composición polimérica, además del porcentaje fundido (ablandado) predominante, todavía puede contener un cierto porcentaje de componentes sólidos, por ejemplo, cargas y sustancias y de refuerzo sin fundir tales como fibras de vidrio, escamas metálicas, o incluso pigmentos sin fundir, colorantes, etc. "Fundido" significa que la composición polimérica es al menos viscosa, así, al menos está ablandada hasta el punto de que tiene propiedades plásticas.

Como dispositivos de mezcla se usan aquellos que son conocidos por el experto. Los componentes (a) y (b), y (siempre que esté contenido) (C), pueden mezclarse, por ejemplo, mediante extrusión conjunta, amasado o laminado, habiéndose aislado los componentes anteriormente mencionados, en caso necesario, previamente de la solución obtenida durante la polimerización o de la dispersión acuosa.

En caso de la mezcla de uno o varios componentes en forma de una dispersión acuosa o una solución acuosa o no acuosa, el agua o el disolvente se eliminan del dispositivo de mezcla a través de una unidad de desgasificación, preferentemente una extrusora.

5 Como dispositivos de mezcla para llevar a cabo el procedimiento cabe mencionar, por ejemplo, amasadoras internas calentadas que funcionan de manera discontinua con o sin troquel, amasadoras que funcionan de manera continua como, por ejemplo, amasadoras internas continuas, amasadoras de tornillo sin fin con tornillos sin fin que oscilan axialmente, amasadoras Banbury, otras extrusoras así como molinos de cilindros, molinos mezcladores con cilindros
10 calentados y calandrias.

Preferentemente, se usa una extrusora como dispositivo de mezcla. Para la extrusión por fusión son especialmente adecuadas, por ejemplo, extrusoras de uno o doble husillo. Resulta preferente una extrusora de doble husillo.

15 En algunos casos, la energía mecánica introducida por el dispositivo de mezcla durante la mezcla ya provoca una fusión de la mezcla, de manera que el dispositivo de mezcla no tenga que calentarse. De lo contrario, el dispositivo de mezcla por regla general se calienta. La temperatura depende de las propiedades químicas y físicas de los componentes (a) y (b), y (siempre que esté contenido) (C), y debe seleccionarse de manera que se produzca una
20 composición polimérica esencialmente fundida. Por otra parte, la temperatura no debería ser innecesariamente alta, para evitar un daño térmico de la composición polimérica. Sin embargo, la energía mecánica introducida también puede ser tan alta que el dispositivo de mezcla incluso tenga que enfriarse. Habitualmente, el dispositivo de mezcla funciona de 160 a 400, preferentemente de 180 a 300 °C.

25 En una forma de realización preferente, la mezcla del modificador de resistencia al impacto (b) se realiza con el copolímero de estireno (a) y siempre que estén contenidos, los componentes (C) adicionales, en una extrusora, dosificándose la dispersión del modificador de resistencia al impacto (b) directamente en la extrusora sin la separación previa del agua de dispersión. El agua se elimina habitualmente a lo largo de la extrusora a través de dispositivos de desgasificación adecuados. Como dispositivos de desgasificación pueden utilizarse, por ejemplo, aberturas de desgasificación, que están provistas de tornillos sin fin de retención (que evitan que la composición
30 polimérica se escape).

En otra forma de realización asimismo preferente, la mezcla de los componentes anteriormente mencionados se realiza en una extrusora, separándose el modificador de resistencia al impacto (b) previamente del agua de dispersión. Mediante esta separación previa del agua de dispersión se obtienen modificadores de resistencia al
35 impacto (b) resistentes al agua con un contenido de agua residual de hasta el 60 % en peso, con respecto a (b). El agua residual existente puede entonces, como se ha descrito anteriormente, eliminarse como vapor a través de dispositivos de desgasificación de la extrusora.

40 Sin embargo, más preferentemente, el agua residual en la extrusora no se elimina solamente como vapor, sino que una parte del agua residual se elimina mecánicamente en la extrusora y abandona la extrusora en fase líquida. En este denominado procedimiento de separación por aplastamiento (documento EP 0 993 476 B1, pág. 13-16), se suministra a la misma extrusora la composición polimérica (A) y (siempre que esté presente) el componente (C), de manera que la composición polimérica (A) terminada se extruye como producto del procedimiento.

45 La composición polimérica (A) enseñada en el presente documento se caracteriza por que su contenido de monómeros residuales no asciende a más de 2000 ppm, preferentemente no a más de 1000 ppm, más preferentemente no a más de 500 ppm. Por contenido de monómeros residuales debe entenderse el porcentaje de monómeros que no han reaccionado (no se han incorporados por polimerización) en la composición polimérica.

50 Aparte de eso, la composición polimérica (A) enseñada en el presente documento se caracteriza por que su contenido de disolvente como, por ejemplo, de etilbenceno, tolueno, etc. no asciende a más de 1000 ppm, preferentemente no a más de 500 ppm, más preferentemente no a más de 200 ppm.

55 El bajo contenido de monómeros residuales y de disolvente puede lograrse por que se aplican procedimientos habituales para reducir monómeros residuales y disolventes de las masas fundidas poliméricas, como, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, ed. R. Vieweg y G. Daumiller, vol. 4 "Polystyrol", editorial Carl Hanser Múnich (1996), pág. 121 a 139. En estos procedimientos, se utilizan aparatos de desgasificación típicos tales como, por ejemplo, evaporadores parciales, evaporadores planos, desgasificadores de hilos, evaporadores de película delgada, extrusoras de desgasificación, etc.

60 Aparte de eso, la composición polimérica (A) contiene no más de 500 ppm, preferentemente no más de 400 ppm, más preferentemente no más de 300 ppm. de metales de transición tales como, por ejemplo, Fe, Mn y Zn.

65 Las composiciones poliméricas (A) con un tal contenido bajo de metal de transición se pueden obtener, por ejemplo, por que, si se utilizan iniciadores redox para iniciar la polimerización de los polímeros contenidos en la composición polimérica, estos iniciadores redox solo pueden usarse en pequeñas cantidades en combinación con peróxidos.

Además, por este motivo, en la composición polimérica (A) solo deberían estar contenidas pequeñas cantidades de minerales que contienen metales de transición (por ejemplo, pigmentos).

5 La viscosidad de toda la composición polimérica (A) a velocidades de cizallamiento de 1 a 10 s^{-1} y a temperaturas de 250 °C no es superior a $1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, preferentemente no superior a $1 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, más preferentemente no superior a $1 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

10 El índice de fluidez volumétrico (MVR, por sus siglas en inglés, medido según la norma ISO 1133 a 220 °C y 10 kg de carga) asciende generalmente a más de 6 ml/10 min, preferentemente a más de 8 ml/10 min, más preferentemente a más de 12 ml/10 min.

15 La composición polimérica (A) puede usarse en particular para la preparación de masas de moldeo termoplásticas, que pueden seguir procesándose para formar piezas moldeadas, láminas o recubrimientos. Para ello, se usa una composición polimérica (A), a la cual, dado el caso, se añaden aparte de eso uno o varios polímero(s) adicional(es) (B) y, dado el caso, aditivos (C).

20 En la masa de moldeo, el porcentaje de la composición polimérica (A) asciende generalmente del 40 al 100 % en peso, preferentemente del 70 al 100 % en peso, de manera incluso más preferente del 80 al 100 % en peso, con respecto a toda la masa de moldeo.

25 La masa de moldeo puede contener, dado el caso, adicionalmente al menos un polímero adicional (B) (que se diferencia de (A)), seleccionado del grupo: policarbonatos, poliamidas, poli(met)acrilatos, poliésteres y copolímeros de dieno vinilaromático (SBC). Resultan preferentes como polímeros (B) policarbonatos, poliamidas y/o poli(met)acrilatos. El porcentaje del polímero (B) asciende generalmente a del 0 al 60 % en peso, preferentemente de 0 al 30 % en peso, más preferentemente del 0 al 20 % en peso, con respecto a toda la masa de moldeo. Si el polímero (B) está presente en la masa de moldeo, su porcentaje mínimo asciende habitualmente al 0,1 % en peso.

30 Aparte de eso, la masa de moldeo puede contener, dado el caso, aditivos (C) habituales, tales como estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, colorantes tales como tintes y pigmentos, cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos, agentes de nucleación, plastificantes, etc. El porcentaje de aditivos (C) asciende generalmente del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 30, a menudo del 0,1 al 30, más preferentemente del 0,2 a 10 % en peso, con respecto a toda la masa de moldeo.

35 Si los aditivos (C) están presentes en la masa de moldeo, su porcentaje mínimo asciende habitualmente al 0,1 % en peso. La suma de los componentes (A) y, dado el caso, (B) y/o C contenidos en toda la masa de moldeo da como resultado el 100 % en peso. Una masa de moldeo enseñada en el presente documento contiene preferentemente componentes (A), (B) y (C) o consta de estos.

40 En caso de que la masa de moldeo no contenga como aditivo C nada o solo cantidades reducidas (del 0 al 5 % en peso, con respecto a toda la masa de moldeo) de minerales tales como cargas y agentes de refuerzo fibrosos y pulverulentos y/o pigmentos, en la composición polimérica (A), el porcentaje del polímero (a) asciende preferentemente del 70 al 95 % en peso y el porcentaje del modificador de resistencia al impacto (b) asciende del 5 al 30 % en peso.

45 Además, preferentemente, la masa de moldeo utilizada contiene fundamentalmente polímeros amorfos, es decir, al menos la mitad de los polímeros contenidos en la masa de moldeo son polímeros amorfos.

50 La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Ejemplos

En primer lugar, se resumen brevemente los métodos de investigación utilizados para caracterizar los polímeros:

55 a) Contenido de caucho

60 El contenido de caucho de los copolímeros obtenidos se determinó mediante espectroscopía IR. Para ello, el contenido final de caucho se calcula a partir de la relación medida de butadieno respecto a estireno respecto a acrilonitrilo (respectivamente en forma polimérica). Para ello, se prepara una película con un espesor de capa de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ en una prensa a 180 °C y se mide en transmisión por espectroscopía IR. Las absorciones de las bandas a 910 cm^{-1} y 965 cm^{-1} para las unidades de 1,2-vinil- y 1,4-trans-polibutadieno, la absorción de la banda a 2238 cm^{-1} para el grupo nitrilo del acrilonitrilo polimerizado y la absorción de la banda a 1495 cm^{-1} para el grupo fenilo del estireno polimerizado se consultan para calcular la relación usando una calibración con muestras de composición conocida.

65 b) Valor de resiliencia según Charpy [kJ/m^2]:

El valor de resiliencia se determina en probetas (80 x 10 x 4 mm, preparadas mediante moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 240 °C y una temperatura de molde de 70 °C), a 23 °C según la norma ISO 179-1A

5 c) Fluidez (MVR [ml/10 min]):

La fluidez se determina en una masa fundida polimérica a 220 °C y una carga de 10 kg según la norma ISO 1133.

10 d) Brillo superficial

Para determinar el brillo superficial, se preparan plaquitas rectangulares con las dimensiones 60 mm x 40 mm x 2 mm a partir de la masa fundida polimérica mediante una máquina de moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 240 °C y a una temperatura de molde de 70 °C. El brillo superficial se mide por medición de reflexión según la norma DIN 67530 en un ángulo de 20°.

15 e) Índice de amarilleamiento YI (por sus siglas en inglés)

La determinación del valor YI se realizó en plaquitas con las dimensiones 60 x 40 x 2 mm, preparadas mediante moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 240 °C y una temperatura de molde de 70 °C según el método ASTM E313-96 (combinación de iluminante/observador (C) / 2°).

Ejemplo 1

Preparación de acuerdo con la invención del copolímero (b1)

La preparación del copolímero (b1) se realiza por polimerización en emulsión según el procedimiento de alimentación. Como monómero se utiliza butadieno, como comonómero se usa el 7 % en peso de estireno. La polimerización en emulsión se lleva a cabo en un reactor de 150 l a una temperatura de 67 °C. Se polimerizan 43 120 g de la mezcla monomérica (butadieno y estireno) a 67 °C en presencia de 229,8 g (0,533 partes con respecto a la cantidad total de monómero) de mercaptano de *terc.*-dodecilo (TDM), 320,8 g de estearato de potasio, 106,1 g de persulfato de potasio, 151,4 g de hidrogenocarbonato de sodio y 58 400 g de agua, obteniéndose un látex de la base de injerto con un contenido de sólidos del 42,1 % en peso.

Los monómeros se agregan al reactor en el siguiente orden indicado:

En primer lugar, se realiza la adición de estireno en una cantidad del 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero, en el plazo de 20 minutos. Después de la adición de estireno, se realiza la adición del 0,527 % en peso de estireno y del 6,473 % en peso de butadieno, con respecto a la cantidad total de monómero, en el plazo de 25 minutos.

La parte restante de los monómeros, el 86 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero, corresponde y consta del 6,473 % en peso de estireno y del 79,527 % en peso de butadieno, se añade a continuación en el plazo de 8,5 horas. Se añade TDM como inyección a los 71 minutos (41,7 % de la cantidad total de TDM), a los 260 minutos (41,7 % de la cantidad total) y a los 500 minutos (16,6 % de la cantidad total de TDM). Al final del tiempo de polimerización, la conversión asciende a ≥ 95 %.

Determinación del grado de reticulación

Se toman muestras de los látex de copolímero preparados de acuerdo con la invención en distintas series de ensayos. Las muestras se ventilan durante la noche y se someten a un secado final a 80 °C al vacío durante 3 horas para obtener muestras filmadas. Estas se investigan a 30 °C y 140 °C según un método estándar por medio de eco de cuerpo sólido y eco de Hahn. Se miden los tiempos de relajación T2 (30 °C) de 1,28 ms a 1,72 ms así como T2 (140 °C) de 3,96 ms a 5,00 ms. El grado de reticulación se determina mediante los tiempos de relajación T2 calculados.

Preparación del modificador de resistencia al impacto (b)

Modo de proceder general:

En primer lugar, 59 partes en peso del látex de la base de injerto (b1), con respecto al contenido de sólidos del látex, se carga inicialmente a una temperatura de 68 °C y se agita. 1,357 partes en peso de un látex (con respecto a sólidos del látex) de un copolímero aglomerante del 96 % en peso de acrilato de etilo y el 4 % en peso de amida de ácido metacrílico, se ajustan al 10 % en peso con agua desmineralizada.

Este látex diluido se agrega con agitación para aglomerar la base de injerto (b1) en el plazo de 25 minutos. Después de 5 minutos, 0,56 partes en peso de estearato de potasio, disuelto en 40,98 partes en peso de agua desmineralizada a 68 °C, se añaden al látex de la base de injerto (b1) con agitación continua.

Una vez finalizada la etapa de aglomeración, 0,074 partes en peso de persulfato de potasio, disuelto en 3,13 partes en peso de agua desmineralizada, se añaden al látex aglomerado de la base de injerto (b1) a 68 °C con agitación continua. Se agrega una mezcla monomérica de 32,8 partes en peso de estireno y 8,2 partes en peso de acrilonitrilo en el plazo de 2 horas y 44 minutos, mientras se continúa la agitación. Durante este período de alimentación de la mezcla de estireno/acrilonitrilo, la temperatura se eleva a 80 °C. Una vez finalizada la alimentación de la mezcla de estireno/acrilonitrilo, 0,074 partes en peso de persulfato de potasio, disuelto en 3,13 partes en peso de agua desmineralizada, se añaden con agitación continua. La polimerización se continúa durante 80 minutos a 80 °C y el látex obtenido del copolímero de injerto (b) se enfría a temperatura ambiente.

Se añaden 0,37 partes en peso de una dispersión de un estabilizador (con respecto a sólidos de la dispersión con un contenido de sólidos del 60 % en peso) al látex de injerto obtenido. A continuación de esto, la dispersión del copolímero de injerto se precipita con ayuda de una solución acuosa de un precipitante en un recipiente de precipitación calentado por vapor con un agitador a 4 bar y a una temperatura de 88 °C. Para la precipitación, la solución acuosa del precipitante se carga inicialmente en el recipiente de precipitación calentado por vapor y, después de alcanzar una temperatura de 88 °C, la dispersión del copolímero de injerto se dosifica lentamente con agitación.

Después, la suspensión de precipitación se transfiere a un recipiente de sinterización calentado por vapor con agitador. La sinterización se realiza a 4 bar y 116 °C durante 60 minutos. A continuación, el copolímero de injerto sinterizado se hace girar en una centrífuga, y se lava dos veces con 550 partes en peso de agua desmineralizada. El polímero procesado de esta manera se sigue procesando con una humedad residual del 15 al 30 % mediante extrusión.

Ejemplo comparativo 1

Preparación del copolímero comparativo (V-b1) según procedimientos convencionales

La preparación del copolímero comparativo (V-b1) se realiza por polimerización en emulsión según el procedimiento de alimentación como está descrito en el ejemplo 1. La diferencia consiste en que se usan 345,4 g (0,801 partes con respecto a toda la cantidad monomérica) de mercaptano de *terc.*-dodecilo (TDM).

Preparación del modificador de resistencia al impacto comparativo (Vb)

El modificador de resistencia al impacto comparativo (Vb) se preparó correspondientemente a las instrucciones para la preparación del modificador de resistencia al impacto (b) de acuerdo con la invención, con la diferencia de que como base de injerto se usó el modificador de resistencia al impacto comparativo (V-b1).

Ejemplo 2

Preparación de la composición polimérica (A) a partir del copolímero SAN (a) y del modificador de resistencia al impacto (b)

Las composiciones poliméricas (A1) a (A5) se preparan a partir del modificador de resistencia al impacto (b). Para ello, el modificador de resistencia al impacto (b) se mezcla con el copolímero de estireno (a) en los porcentajes indicados en la tabla 1 (con respecto a toda la composición polimérica) con la adición del 1 % en peso de la mezcla madre de estabilizador descrita a continuación en una extrusora de doble husillo con un diámetro de husillo de 25 mm. En la zona de extrusión, la temperatura se ajusta de 200 a 250 °C y el procesamiento se realizó a 700 rpm de la extrusora de doble husillo. El tamaño del lote para todos los ejemplos es de 4 kg.

Como copolímero de estireno (a) se selecciona un copolímero aleatorio de estireno y acrilonitrilo (copolímero SAN) con un contenido de acrilonitrilo del 24 % en peso con un Mw de 120 000 g/mol, un índice de viscosidad de 64 ml/g (concentración de 5 g/l medida en dimetilformamida a 20 °C) y un índice de fluidez volumétrico MVR de 64 ml/10 min, medido a 220 °C y 10 kg de carga según la norma ISO 1133.

La mezcla madre de estabilizador es una mezcla madre con estabilizadores térmicos y de la luz como Tinuvin 770, Cyasorb 3853, Chimasorb 944 en el polímero SAN (Luran VLN).

Tabla 1

Composición polimérica (A)	Cantidad utilizada de modificador de resistencia al impacto (b) en % en peso	Cantidad utilizada de polímero SAN (a) en % en peso	Cantidad utilizada de mezcla madre de estabilizador en % en peso
A1	29	80	1
A2	31	78	1

(continuación)

Composición polimérica (A)	Cantidad utilizada de modificador de resistencia al impacto (b) en % en peso	Cantidad utilizada de polímero SAN (a) en % en peso	Cantidad utilizada de mezcla madre de estabilizador en % en peso
A3	33	76	1
A4	35	74	1
A5	37	72	1

5 Con las composiciones de ABS obtenidas se llevaron a cabo ensayos para determinar el valor de resiliencia según Charpy, fluidez (MVR), el índice de amarillez (YI), y el brillo superficial. A este respecto, se aplicaron los métodos de ensayo enumerados anteriormente.

El contenido de caucho existente en las muestras se determinó mediante las mediciones de IR descritas al principio de los gránulos preparados.

10 En la tabla 2 están resumidos los resultados de ensayo de las composiciones de ABS investigadas.

Ejemplo comparativo 2

15 A modo de comparación, se preparan las composiciones poliméricas comparativas V-A1 a V-A5, que se diferencian solo de las composiciones poliméricas A1 a A5 en que para la preparación de las masas de moldeo comparativas se usa el modificador de resistencia al impacto comparativo (Vb).

20 Con las composiciones de ABS obtenidas se llevan a cabo ensayos para determinar el valor de resiliencia según Charpy, fluidez (MVR), el índice de amarillez (YI), y el brillo superficial. A este respecto, se aplicaron los métodos de ensayo enumerados anteriormente.

El contenido de caucho existente en las muestras se determinó mediante las mediciones de IR descritas al principio de los gránulos preparados.

25 En la tabla 2 están resumidos los resultados de ensayo de las composiciones de ABS investigadas.

Tabla 2

	Contenido de caucho [%]	Charpy [kJ/m ²]	MVR [ml/10 min]	Índice de amarilleamiento	Brillo superficial a 20°
V-A1	30,0	11	16,5	34,58	97,3
V-A2	31,4	12,8	15,3	34,74	94,1
V-A3	33,0	15,4	13,1	35,82	92
V-A4	35,6	18,3	11,2	34,89	92,8
V-A5	36,2	20,7	9,2	36,7	92,1
A1	27,4	11,6	21	34,2	95,8
A2	29,2	14	17,6	35,8	94,4
A3	32,2	16,5	16,5	36,7	94,8
A4	32,8	17,6	14	37,1	95,1
A5	33,8	21	11,6	36,5	94,1

30 Los resultados muestran que las composiciones poliméricas que se han preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan propiedades mecánicas considerablemente mejores. Esto puede explicarse por la reticulación mejorada del componente de caucho, que se ha logrado por el presente procedimiento, el cual posibilita una reducción del reactivo de transferencia de cadena utilizado. El procedimiento de acuerdo con la invención no tiene ningún efecto perceptiblemente negativo sobre las propiedades restantes mencionadas de los polímeros.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita mejorar las propiedades de las composiciones poliméricas modificadas con resistencia al impacto y simultáneamente reducir la utilización de aditivos costosos y potencialmente perjudiciales para la salud y/o para el medio ambiente en la composición polimérica.

40 **Ejemplo 3**

45 El 80 % de la composición polimérica A1 se mezcla con el 20 % de policarbonato (a base de bisfenol A) en una extrusora de doble husillo con un diámetro de husillo de 25 mm. En la zona de extrusión, la temperatura se ajustó de 200 a 250 °C y el procesamiento se realizó a 700 rpm de la extrusora de doble husillo. Se produce un cuerpo de moldeo a partir de la mezcla de polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para optimizar el grado de reticulación (V) de un copolímero reticulado (b1) como base de injerto para un modificador de resistencia al impacto (b) polimérico, producido a partir de una mezcla de monómeros, que comprende:

- (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
- (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo,
- (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y
- (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1); comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- (i) polimerizar la mezcla de monómeros para preparar el copolímero (b1);
- (ii) determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1) obtenido en la etapa (i) mediante mediciones de relajación de RMN;
- (iii) polimerizar una mezcla de monómeros modificados para preparar un copolímero modificado (b1'), adaptándose los parámetros de la reacción de polimerización dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado de acuerdo con la etapa (ii) y del grado deseado de reticulación (V') del copolímero (b1') como base de injerto; y
- (iv) dado el caso, repetir las etapas (i) a (iii), hasta que se alcance un grado deseado de reticulación (V'), y donde

para determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1), se usa el tiempo de relajación transversal T2 medido en dispersiones poliméricas líquidas a de 20 °C a 50 °C, y la determinación del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) se realiza usando un espectrómetro de RMN de campo bajo a una intensidad de campo en el intervalo de 0,001 a 1,5 teslas, preferentemente de 0,1 a 0,6 teslas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el tiempo de relajación T2 medido en dispersiones poliméricas líquidas se determina mediante un método secuencial SE-CPMG (Solid-Echo-Carr-Purcell-Meiboom-Gill).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que**, para proporcionar el copolímero (b1'), dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado a partir de la primera reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (ii), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (iii) se añade adicionalmente un monómero (b13) polifuncional reticulante como agente de reticulación y/o un reactivo de transferencia de cadena (b14), o se modifica la temperatura de reacción durante la reacción de polimerización, o una combinación de estas medidas.

4. Procedimiento para optimizar el grado de reticulación (V) de un copolímero reticulado (b1) como base de injerto para un modificador de resistencia al impacto (b) polimérico, producido a partir de una mezcla de monómeros, que comprende:

- (b11): del 70 al 99,99 % en peso de al menos un dieno conjugado y/o de al menos un acrilato,
- (b12): del 0 al 29 % en peso de al menos un comonómero adicional seleccionado de: de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo,
- (b13): del 0 al 10 % en peso de uno o varios monómeros polifuncionales reticulantes, y
- (b14): del 0,01 al 0,7 % en peso de un reactivo de transferencia de cadena,

con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para preparar el copolímero (b1); comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- (i) polimerizar la mezcla de monómeros para preparar el copolímero (b1);
- (ii) determinar el grado de reticulación (V) del copolímero (b1) obtenido en la etapa (i) mediante mediciones de relajación de RMN;
- (iii) polimerizar una mezcla de monómeros modificados para preparar un copolímero modificado (b1'), adaptándose los parámetros de la reacción de polimerización dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado de acuerdo con la etapa (ii) y del grado deseado de reticulación (V') del copolímero (b1') como base de injerto; y
- (iv) dado el caso, repetir las etapas (i) a (iii), hasta que se alcance un grado deseado de reticulación (V'), y donde

para la determinación del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) se usa el tiempo de relajación transversal T2, la determinación del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) se realiza usando un espectrómetro de RMN de campo bajo a una intensidad de campo en el intervalo de 0,001 a 1,5 teslas, preferentemente de 0,1 a 0,6 teslas, y los tiempos T2 para las bases del injerto (b1) se encuentran en el intervalo de 2,0 a 7 ms, medido en muestras

5 filmadas a 140 °C, **caracterizado por que**, para proporcionar el copolímero (b1'), dependiendo del grado de reticulación (V) del copolímero (b1) determinado a partir de la primera reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (ii), a la mezcla de reacción de la reacción de polimerización de acuerdo con la etapa (iii) se añade adicionalmente un monómero (b13) polifuncional reticulante como agente de reticulación y/o un reactivo de transferencia de cadena (b14), o se modifica la temperatura de reacción durante la reacción de polimerización, o una combinación de estas medidas.

10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3 o según la reivindicación 4, **caracterizado por que**, para proporcionar el copolímero (b1'), la mezcla de reacción de la reacción de polimerización se somete a un cambio de temperatura de al menos 10 °C.

15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5 o según una de las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado por que** a la mezcla de reacción se añade un reactivo de transferencia de cadena en una cantidad del 0,1 al 0,6 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómero de la mezcla de polimerización para producir el copolímero (b1').