

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 410**

51 Int. Cl.:

**C08L 51/00** (2006.01)

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08K 5/3415** (2006.01)

**C08K 5/3435** (2006.01)

**C08K 5/3492** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011 E 11729605 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2593512**

54 Título: **Masas moldeables de acrilonitrilo/estireno/éster acrílico estabilizadas**

30 Prioridad:

**18.01.2011 EP 11151249**

**12.07.2010 EP 10169245**

**12.07.2010 EP 10169243**

**12.07.2010 EP 10169250**

**12.07.2010 EP 10169257**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.06.2016**

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION EUROPE GMBH (100.0%)**

**Erlenstrasse 2**

**60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MINKWITZ, ROLF**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 573 410 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

Masas moldeables de acrilonitrilo/estireno/éster acrílico estabilizadas

5 La presente invención se refiere a masas moldeables termoplásticas que contienen copolímeros de estireno y cauchos de injerto modificadores de la resistencia al impacto sin doble enlace olefínico en la fase de caucho.

10 Las masas moldeables termoplásticas estabilizadas de distinto tipo se conocen y debido a su perfil de propiedades favorable para muchas aplicaciones, en particular su buena estabilidad frente a la intemperie, pueden usarse ampliamente.

15 Por ejemplo se divulgan en el documento WO-A-2008/031719 masas moldeables estabilizadas que, además de un copolímero de injerto a base de (met)acrilatos u olefinas, contienen un  $TiO_2$  impurificado. En los ejemplos de este documento se usan copolímeros aromáticos de vinilo modificados con caucho de acrilato (los denominados "ASA" = acrilonitrilo/estireno/éster acrílico), que contienen como estabilizadores adicionales un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) de la presente solicitud y un benzotriazol especial. Es desventajosa en esta forma de realización la tenacidad multi-axial reducida ya ante la exposición a la intemperie, que disminuye más con el aumento de la exposición a la intemperie.

20 Por el documento US-A-4.692.486 se conocen mezclas de estabilizadores que contienen compuestos de fórmulas (I) y (III) de la presente solicitud para polipropileno, poliuretano y poliestireno, siendo las cantidades usadas de los componentes estabilizadores individuales más pequeñas o iguales al 0,1 % en peso.

25 El documento DE-A-103 16 198 divulga mezclas de estabilizadores para los más diversos tipos de polímeros termoplásticos, a modo de ejemplo se subraya polipropileno. En el caso de las mezclas de estabilizadores se trata de mezclas de tres sustancias. Para los tres componentes de esta mezcla de estabilizadores se describen en cada caso una pluralidad de posibles compuestos genéricos y especiales. Como únicamente una de muchas posibilidades se describen también mezclas de estabilizadores que contienen también compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) de la presente solicitud. Cada uno de los tres componentes estabilizadores puede encontrarse a este respecto preferentemente en cantidades del 0,05 % al 1 % en peso, con respecto al material orgánico. Es desventajosa en esta forma de realización la fuerte disminución de la tenacidad multi-axial durante la exposición a la intemperie.

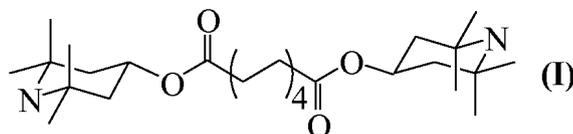
35 Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar masas moldeables mejoradas a base de masas moldeables de acrilonitrilo/estireno/éster acrílico.

De acuerdo con esto se encontraron masas moldeables termoplásticas nuevas y mejoradas que contienen:

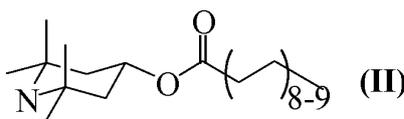
40 a) del 3 % al 94,6 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno como componente A, caracterizadas por que se usa como componente A un copolímero de acrilonitrilo, estireno y/o *a*-metilestireno, fenilmaleinimida, metacrilato de metilo o sus mezclas,

b) del 5 % al 95,2 % en peso de uno o varios cauchos de injerto modificadores de la resistencia al impacto sin doble enlace olefínico en la fase de caucho como componente B, caracterizadas por que el índice de hinchamiento del componente B en tolueno asciende a de 6 a 20, y caracterizadas por que el diámetro de partícula promedio del componente B, medido por medio de HDC, se encuentra entre 50 y 1200 nm,

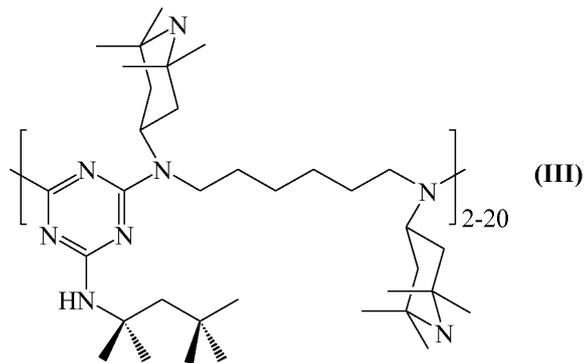
45 c) del 0,2 % al 0,9 % en peso de un compuesto de fórmula (I) como componente C:



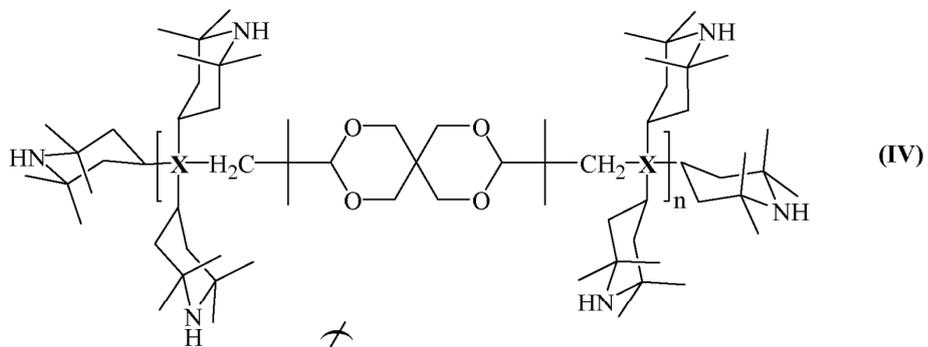
50 d) del 0 % al 0,9 % en peso de una mezcla de fórmula (II) como componente D:



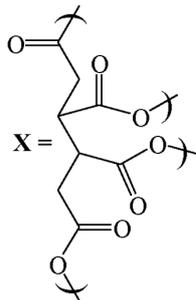
e) del 0 % al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (III) como componente E:



o del 0 % al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (IV):

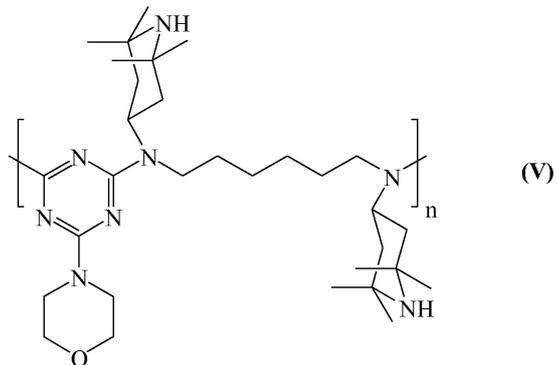


donde



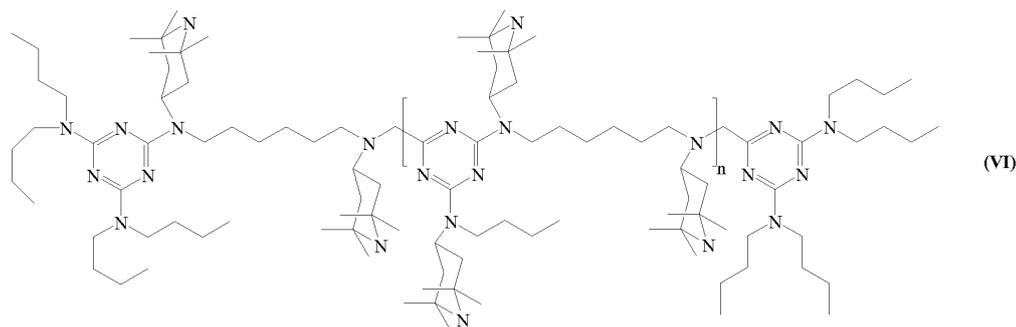
5

o del 0 % al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (V):



10

o del 0 % al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (VI):



f) del 0 % al 10 % en peso de uno o varios aditivos, que son distintos de los componentes C, D y E, como componente F y

5 g) del 0 % al 40 % en peso de cargas en forma de fibras o de partículas como componente G,

con la condición de que cuando el componente D asciende al 0 % en peso (o sea no está presente el componente D), el componente E asciende a del 0,01 % al 0,5 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,2 % al 0,5 % en peso de uno o varios de los compuestos III, IV, V o VI, donde los % en peso en cada caso se refieren al peso total de los componentes A a G y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

Además se encontraron procedimientos para la preparación de estas masas moldeables, su uso para la preparación de láminas, cuerpos moldeados o fibras así como estas propias láminas, cuerpos moldeados o fibras.

Mediante la selección especial esencial de la invención de cada componente individual y sus proporciones especiales de cantidad presentan las masas moldeables de acuerdo con la invención, en comparación con las masas moldeables estabilizadas conocidas, una estabilidad a la intemperie mejorada de nuevo, es decir una estabilidad al calor, a la luz y/o al oxígeno mejorada de nuevo.

Los objetos, procedimientos y usos de acuerdo con la invención se describen a continuación.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención contienen, con respecto al peso total de los componentes A, B, C, D, E, F y G, que en total da como resultado el 100 % en peso,

a) del 3 % al 94,6 % en peso, preferentemente del 10 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 70 % en peso del componente A,

b) del 5 % al 95,2 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 40 % en peso del componente B,

c) del 0,2 % al 0,9 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 0,7 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 % al 0,6 % en peso del componente C,

d) del 0 % al 0,9 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 0,7 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 0,4 % en peso del componente D, con la condición de que cuando el componente D asciende al 0 % en peso (o sea no está presente el componente D), el componente E asciende a del 0,01 % al 0,5 % en peso, preferentemente a del 0,1 % al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,2 % al 0,5 % en peso de uno de los compuestos III, IV, V o VI,

e) del 0 % al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 0,4 % en peso del componente E,

f) del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 5 % en peso del componente F y

g) del 0 % al 40 % en peso, preferentemente del 0 % al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 15 % en peso del componente G.

La proporción en peso de componente C con respecto a componente D se encuentra por regla general en el intervalo de 4:1 a 0,25:1, preferentemente de 4:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de 3:1 a 1:1.

La proporción en peso de componente D con respecto a E se encuentra por regla general en el intervalo de 2:1 a 0,5:1.

Componente A:

Como componente A contienen las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención uno o varios copolímeros de estireno. A este respecto pueden encontrarse en los copolímeros además de estireno cualquier comonomero adecuado. Preferentemente se trata de un copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de alfa-metilestireno-acrilonitrilo o copolímero de N-fenilmaleinimida-acrilonitrilo.

5 Como componente A pueden usarse básicamente todos los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, copolímero de N-fenilmaleinimida-acrilonitrilo o sus mezclas descritos en la bibliografía y conocidos por el experto, siempre que sus mezclas tengan un índice de viscosidad VZ (medido según la norma DIN 53727 a 25 °C como solución al 0,5 % en peso en dimetilformamida; este método de medición se aplica también para todos los índices de viscosidad mencionados a continuación VZ) igual o inferior a 85 ml/g.

10 Los componentes A preferentes están constituidos por del 50 % al 90 % en peso, preferentemente del 60 % al 80 % en peso, en particular del 65 % al 78 % en peso, de estireno y del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, en particular del 22 % al 35 % en peso, de acrilonitrilo así como del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0 % al 4 % en peso, en particular del 0 % al 3 % en peso, de otros monómeros, refiriéndose los % en peso en cada caso al peso del componente A y resultando juntos el 100 % en peso.

15 Los componentes A adicionalmente preferentes están constituidos por del 50 % al 90 % en peso, preferentemente del 60 % al 80 % en peso, en particular del 65 % al 78 % en peso, de  $\alpha$ -metilestireno y del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, en particular del 22 % al 35 % en peso, de acrilonitrilo así como del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0 % al 4 % en peso, en particular del 0 % al 3 % en peso, de otros monómeros, refiriéndose los % en peso en cada caso al peso del componente A y resultando juntos el 100 % en peso.

20 Los componentes A igualmente preferentes están constituidos por del 50 % al 90 % en peso, preferentemente del 60 % al 80 % en peso, en particular del 65 % al 78 % en peso, de N-fenilmaleinimida y del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, en particular del 22 % al 35 % en peso, de acrilonitrilo así como del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0 % al 4 % en peso, en particular del 0 % al 3 % en peso, de otros monómeros, refiriéndose los % en peso en cada caso al peso del componente A y resultando juntos el 100 % en peso.

25 Los componentes A igualmente preferentes son mezclas de estos copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo y copolímeros de N-fenilmaleinimida-acrilonitrilo entre sí o con poli(metacrilato de metilo). El poli(metacrilato de metilo) puede contener a este respecto metacrilatos de alquilo o arilo en del 0-10 % en peso.

30 Como otros monómeros anteriormente mencionados pueden usarse todos los monómeros que pueden copolimerizarse, tal como por ejemplo p-metilestireno, t-butilestireno, vinilnaftaleno acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, por ejemplo aquéllos con restos alquilo C1 a C8, N-fenilmaleinimida o sus mezclas.

35 Los copolímeros del componente A pueden prepararse según procedimientos conocidos. Éstos pueden prepararse por ejemplo mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa.

#### Componente B:

40 El componente B contiene, está constituido preferentemente por uno o varios cauchos de injerto modificadores de la resistencia al impacto sin doble enlace olefínico en la fase de caucho. Se trata preferentemente de copolímeros de injerto elásticos como caucho de compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno, y cianuros de vinilo, en particular acrilonitrilo, en cauchos de poli(acrilato de alquilo). El componente B tiene por regla general un índice de hinchamiento de 6 a 20, preferentemente de 7 a 18 y de manera especialmente preferente de 7 a 15. Sin doble enlace olefínico significa en este contexto que no se usa ningún componente con un doble enlace olefínico y el componente B contiene por regla general del 0 % hasta como máximo el 0,5 % en peso, preferentemente del 0 % al 0,2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 0,1 % en peso, en particular del 0 % al 0,01 % en peso, de dobles enlaces olefínicos.

50 En una forma de realización preferente está constituido el copolímero de injerto B elástico como el caucho por

b<sub>1</sub> del 1 % al 99 % en peso, preferentemente del 55 % al 80 % en peso, en particular del 55 % al 65 % en peso, de una base de injerto B1 en forma de partícula con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C y

55 b<sub>2</sub> del 1 % al 99 % en peso, preferentemente del 20 % al 45 % en peso, en particular del 35 % al 45 % en peso, de una capa de injerto B2 de los monómeros,

con respecto a B.

60 El componente B1 está constituido a este respecto por

b<sub>11</sub> del 60 % al 99,99 % en peso, preferentemente del 80 % al 99,9 % en peso, al menos de un éster alquílico C<sub>1-8</sub> del ácido acrílico, preferentemente acrilatos de alquilo C<sub>4 a 8</sub>, en particular acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, como componente B-11,

65 b<sub>12</sub> del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, al menos de un monómero reticulador polifuncional, preferentemente diacrilato de butileno, divinilbenceno, dimetacrilato de butanodiol,

tri(met)acrilato de trimetilolpropano, metacrilato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metacrilato de trialilo, isocianurato de trialilo, de manera especialmente preferente ftalato de dialilo, metacrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo ("DCPA") como componente B-12 y

5 b<sub>13</sub> del 0 % al 39,99 % en peso, preferentemente del 0 % al 19,9 % en peso, de monómeros que forman polímeros duros, tales como acetato de vinilo, (met)acrilonitrilo, estireno, estireno sustituido, metacrilato de metilo o viniléter, como componente B-13.

El componente B2 está constituido a este respecto por

10 b<sub>21</sub> del 40 % al 100 % en peso, preferentemente del 65 % al 85 % en peso de un monómero aromático de vinilo, en particular del estireno,  $\alpha$ -metilestireno o N-fenilmaleinimida como componente B-21 y

b<sub>22</sub> del 0 % al 60 % en peso, preferentemente del 15 % al 35 % en peso de un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado, en particular del acrilonitrilo, éster de ácido (met)acrílico o metacrilonitrilo como componente B-22.

15 En el caso del componente B se trata de un copolímero de injerto que comprende una base de injerto B1 y al menos una capa de injerto B2. El copolímero de injerto B puede presentar una estructura de núcleo-cubierta marcada de manera más o menos perfecta (la base de injerto B1 representa el núcleo, la capa de injerto B2 la cubierta), sin embargo es también posible que la capa de injerto B2 envuelva o cubra sólo de manera incompleta la base de injerto B1 o sin embargo también que la capa de injerto B2 penetre total o parcialmente en la base de injerto B1.

25 La base de injerto B1 puede contener en una forma de realización de la invención un denominado núcleo que puede formarse de un polímero blando elástico como el caucho o un polímero duro; en las formas de realización en las que la base de injerto B1 contiene un núcleo, se forma el núcleo preferentemente de un polímero duro, en particular poliestireno o un copolímero de estireno. Tales núcleos de injerto y su preparación se conocen por el experto y por ejemplo se describen en los documentos EP-A 535456 y EP-A 534212. Lógicamente es posible también usar dos o más bases de injerto B1 que se diferencien una de otra por ejemplo en su composición o en el tamaño de partícula. Tales mezclas de distintas bases de injerto pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos por el experto, por ejemplo preparándose dos o más látex de caucho por separado y mezclándose las correspondientes dispersiones, precipitándose de las dispersiones correspondientes por separado los cauchos húmedos y mezclándose por ejemplo en una prensa extrusora o procesándose completamente las correspondientes dispersiones por separado y mezclándose a continuación las bases de injerto obtenidas.

35 El copolímero de injerto B puede presentar entre la base de injerto B1 y la capa de injerto B2 una o varias bases o envolturas o cubiertas de injerto adicionales (por ejemplo con otras composiciones de monómeros), preferentemente no presenta el copolímero de injerto B sin embargo aparte de la capa de injerto B2 ninguna base o envoltura o cubierta de injerto adicional.

40 El polímero de la base de injerto B1 tiene habitualmente una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, preferentemente una temperatura de transición vítrea por debajo de (-20) °C, en particular por debajo de (-30) °C. Un polímero constituido por los monómeros que forman la capa de injerto B2 tiene habitualmente una temperatura de transición vítrea de más de 30 °C, en particular más de 50 °C (en cada caso determinada según la norma DIN 53765).

45 Los copolímeros de injerto B tienen habitualmente un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 50 a 1200 nm, preferentemente de 50 a 800 nm, de manera especialmente preferente de 50 a 600 nm. Estos tamaños de partícula pueden conseguirse cuando se usa como base de injerto B1 tamaños de partícula promedio  $d_{50}$  de 50 a 1000 nm, preferentemente de 50 a 700 nm, de manera especialmente preferente de 50 a 500 nm. De acuerdo con una forma de realización de la invención es la distribución del tamaño de partícula monomodal. De acuerdo con otra forma de realización de acuerdo con la invención es la distribución del tamaño de partícula del componente B bimodal, presentando del 60 % al 90 % en peso un tamaño de partícula promedio de 50 a 200 nm y del 10 % al 40 % en peso un tamaño de partícula promedio de 200 a 800 nm, con respecto al peso total del componente B. Como tamaño de partícula promedio o distribución del tamaño de partícula se indican los tamaños determinados a partir de la distribución de masa integral. En el caso de estos tamaños de partícula promedio y los otros tamaños de partícula promedio mencionados en el contexto de la presente invención se trata en todos los casos del promedio en peso de los tamaños de partícula, tal como se midieron por medio de HDC (W. Wohlleben and H. Schuch in Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes, 2010, Editors: Luis M. Gugliotta and Jorge R. Vega, p. 130 - 153).

60 Un procedimiento para la caracterización del estado de reticulación de partículas de polímero reticuladas es la medición del índice de hinchamiento QI, que es una medida de la capacidad de hinchamiento de un polímero reticulado de manera más o menos fuerte mediante un disolvente. Los agentes de hinchamiento habituales son por ejemplo metiletilcetona o tolueno. Habitualmente se encuentra el QI del copolímero de injerto B de las masas moldeables de acuerdo con la invención en el intervalo QI = 10 a 60. Se prefiere un QI de 7 a 18 de manera especialmente preferente de 7 a 15 en tolueno.

65

Los copolímeros de injerto B pueden prepararse mediante polimerización de injerto de los componentes B-21 y B-22 en al menos una de las bases de injerto B1 expuestas anteriormente. Los procedimientos de preparación adecuados para copolímeros de injerto B son la polimerización en emulsión, en solución, en masa o en suspensión. Preferentemente se preparan los copolímeros de injerto B mediante polimerización en emulsión por radicales en presencia de látex del componente B1 a temperaturas de 20 °C a 90 °C usando iniciadores solubles en agua o solubles en aceite tales como peroxodisulfato o peróxido de bencilo, o con ayuda de iniciadores redox. Los iniciadores redox son adecuados también para la polimerización por debajo de 20 °C. En los documentos WO-A-02/10222, DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358 y DE-C 12 60 135 se describen procedimientos de polimerización adecuados. La construcción de las capas de injerto se realiza preferentemente en el procedimiento de polimerización en emulsión, tal como se ha descrito en los documentos DE-A- 32 27 555, DE-A-31 49 357, DE-A-31 49 358, DE-A-34 14 118. El ajuste definido de los tamaños de partícula promedio de 50 a 1200 nm se realiza preferentemente según los procedimientos que se han descrito en el documento DE-C-12 60 135 y DE-A 28 26 925, o Applied Polymer Science, volumen 9 (1965), página 2929. El uso de polímeros con distintos tamaños de partícula se conoce por ejemplo por los documentos DE-A-28 26 925 y US-A-5 196480. De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-C-12 60 135 se prepara en primer lugar la base de injerto B1, polimerizándose el o los ésteres de ácido acrílico B-11 usados de acuerdo con una forma de realización de la invención y el compuesto B-12 que actúa como agente de reticulación y/o de injerto, eventualmente junto con los monómeros B-13 monoetilénicamente insaturados adicionales, en emulsión acuosa de manera en sí conocida a temperaturas entre 20 °C y 100 °C, preferentemente entre 50 °C y 90 °C. Pueden usarse los emulsionantes habituales, tales como por ejemplo sales alcalinas de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono o jabones de resina. Preferentemente se usan las sales de sodio de alquilsulfonatos o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono. De acuerdo con una forma de realización se usan los emulsionantes en cantidades del 0,5 % al 5 % en peso, en particular del 0,7 % al 2 % en peso, con respecto a los monómeros usados en la preparación de la base de injerto B1. En general se trabaja con una proporción en peso de agua con respecto a monómeros de 4 : 1 a 0,6 : 1. Como iniciadores de la polimerización sirven en particular los persulfatos usuales, tal como por ejemplo persulfato de potasio. Pueden usarse sin embargo también sistemas redox. Los iniciadores se usan en general en cantidades del 0,1 % al 1 % en peso, con respecto a los monómeros usados en la preparación de la base de injerto B1. Como coadyuvantes de la polimerización adicionales pueden usarse en la polimerización las sustancias tampón habituales, mediante las cuales se ajustan valores de pH de preferentemente 6 a 9, tal como bicarbonato de sodio y pirofosfato de sodio, así como del 0 % al 3 % en peso de un agente regulador del peso molecular, tal como mercaptanos, terpinoles o  $\alpha$ -metilestireno dimérico. Las condiciones de polimerización exactas, en particular el tipo, la dosificación y la cantidad del emulsionante, se determinan dentro de los intervalos indicados anteriormente en particular de modo que el látex obtenido del polímero de éster de ácido acrílico reticulado B1 tenga un valor  $d_{50}$  en el intervalo de 50 a 1000 nm, preferentemente de 50 a 700 nm, de manera especialmente preferente de 50 a 500 nm. La distribución del tamaño de partícula del látex debe ser a este respecto preferentemente estrecha con un índice de polidispersidad  $< 0,75$ , de manera correspondiente a W. Mächtle and L. Börger, Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles, (Springer, Berlín, 2006). ISBN 3-540-23432-2.

Para la preparación del polímero de injerto B, en una siguiente etapa en presencia del látex así obtenido del polímero de éster de ácido acrílico reticulado B1 de acuerdo con una forma de realización de la invención puede polimerizarse una mezcla de monómeros de componente B-21, preferentemente estireno, componente B-22, preferentemente acrilonitrilo y/o de un éster de ácido (met)acrílico, y eventualmente otros monómeros insaturados. A este respecto pueden añadirse los monómeros B-21, B-22 y eventualmente otros monómeros insaturados de manera individual o en mezcla entre sí. Por ejemplo puede injertarse en primer lugar estireno sólo, y después una mezcla de estireno y acrilonitrilo. Es ventajoso realizar esta copolimerización de injerto en el polímero de éster de ácido acrílico reticulado que sirve como base de injerto de nuevo en emulsión acuosa en las condiciones habituales, descritas anteriormente. La copolimerización de injerto puede realizarse de manera conveniente en el mismo sistema que la polimerización en emulsión para la preparación de la base de injerto B1, pudiéndose añadir en caso necesario emulsionante e iniciador adicional. La mezcla de monómeros que va a injertarse de acuerdo con una forma de realización de la invención puede añadirse a la mezcla de reacción de una vez, en intervalos en varias etapas (por ejemplo para la construcción de varias capas de injerto) o preferentemente de manera continua durante la polimerización. La copolimerización de injerto de la mezcla de los componentes B-21, B-22 y eventualmente otros monómeros en presencia del polímero de éster de ácido acrílico reticulador B1 se conduce de modo que resulte un grado de injerto del 10 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 60 % en peso, en particular del 30 % al 55 % en peso, con respecto al peso total del componente B, en el copolímero de injerto B. Dado que el rendimiento de injerto en la copolimerización de injerto no asciende al 100 %, debía usarse de manera ventajosa una cantidad algo mayor de la mezcla de monómeros de B-21, B-22 y eventualmente otros monómeros en la copolimerización de injerto que la que corresponde al grado de injerto deseado. El control del rendimiento de injerto en la copolimerización de injerto y por consiguiente del grado de injerto del copolímero de injerto acabado B es familiar para el experto y puede realizarse por ejemplo entre otras cosas mediante la velocidad de dosificación de los monómeros o mediante adición de agentes reguladores (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), página 329 a 333). En la copolimerización de injerto en emulsión se producen en general del 5 % al 15 % en peso, con respecto al copolímero de injerto, de copolímero libre que no se ha injertado de los componentes B-21, B-22 y eventualmente otros monómeros. La proporción del copolímero de injerto B en el producto de polimerización obtenido en la copolimerización de injerto puede determinarse por ejemplo según el procedimiento descrito en el

documento US-A-2004/0006178.

En otras formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse la preparación de la base de injerto B1 en presencia de partículas de siembra y/o puede realizarse una etapa de aglomeración tras la preparación de la base de injerto B1 y antes de la aplicación de la capa de injerto B2. Estas dos opciones de procedimiento se conocen por el experto y/o se describen en la bibliografía, y se seleccionan por ejemplo para ajustar de manera dirigida tamaños de partícula y distribuciones del tamaño de partícula.

Las partículas de siembra tienen por regla general un tamaño de partícula  $d_{50}$  de 10 a 200 nm, preferentemente de 10 a 180 nm, de manera especialmente preferente de 10 a 160 nm. Se prefiere usar partículas de siembra que tienen una baja amplitud de la distribución del tamaño de partícula. Entre esto se prefieren especialmente partículas de siembra que tienen una distribución del tamaño de partícula monomodal. Las partículas de siembra pueden estar constituidas básicamente de monómeros que forman polímeros elásticos como el caucho, por ejemplo 1,4-butadieno o acrilatos, o pueden estar constituidas por un polímero cuya temperatura de transición vítrea ascienda a más de 0 °C, preferentemente más de 25 °C. A los monómeros preferentes, en los que se basan estas partículas de siembra, pertenecen monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, estirenos sustituidos en el anillo o  $\alpha$ -metilestireno, entre estos preferentemente estireno, acrilonitrilo, ácido alquilacrílico, acrilatos de alquilo, entre estos preferentemente acrilato de n-butilo. Se tienen en consideración también mezclas de dos o más, preferentemente dos de los monómeros mencionados. Se prefieren muy especialmente partículas de siembra de poliestireno o acrilato de n-butilo. La preparación de partículas de siembra de este tipo la conoce el experto o puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. Preferentemente se obtienen las partículas de siembra mediante procedimientos de polimerización heterogéneos formadores de partícula, preferentemente mediante polimerización en emulsión. Las partículas de siembra se disponen de acuerdo con la invención, siendo posible preparar las partículas de siembra en primer lugar por separado, procesarlas y después usarlas. Sin embargo es posible también preparar las partículas de siembra y añadir a éstas después sin procesamiento previo la mezcla de monómeros de B-11, B-12 y eventualmente B-13.

Los procedimientos para la aglomeración parcial o completa de la base de injerto B1 los conoce el experto o la aglomeración puede realizarse según procedimientos en sí conocidos por el experto (véase por ejemplo Keppler *et al.* *Angew. Markomol. Chemie*, 2, 1968 n.º 20, página 1 a 25). En principio no está limitado el procedimiento de aglomeración. Así pueden usarse procedimientos de aglomeración por congelación o por compresión. Sin embargo pueden usarse también procedimientos químicos para aglomerar la base de injerto. A estos últimos pertenecen la adición de electrolitos o de ácidos inorgánicos u orgánicos. Preferentemente se realiza la aglomeración por medio de un polímero de aglomeración. Como tales pueden mencionarse por ejemplo polímeros de poli(óxido de etileno), poliviniléteres o poli(alcoholes vinílicos). A los polímeros de aglomeración adecuados pertenecen además copolímeros que contienen acrilatos de alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  o metacrilatos de alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  y comonómeros polares tal como acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, n-butilacrilamida, amida de ácido maleico o ácido (met)acrílico. Además de estos monómeros, pueden estar constituidos estos copolímeros por otros monómeros, entre estos dienos tales como butadieno o isopreno. Los polímeros de aglomeración pueden presentar una estructura de múltiples capas y pueden tener por ejemplo: una estructura de núcleo/cubierta. Como núcleo se tienen en consideración por ejemplo poli(acrilato de etilo) y como cubierta se tienen en consideración partículas de (met)acrilatos de alquilo y los comonómeros polares mencionados. El polímero de aglomeración especialmente preferente es un copolímero constituido por del 92 % al 99 % en peso de acrilato de etilo o metacrilato de etilo y del 1 % al 8 % en peso de (met)acrilamida y/o ácidos (met)acrílicos. Los polímeros de aglomeración se usan por regla general en forma de una dispersión. En la aglomeración se usan por regla general de 0,1 a 5, preferentemente de 0,5 a 3 partes en peso de los polímeros de aglomeración con respecto a 100 partes en peso de la base de injerto.

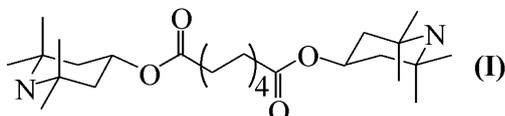
Los copolímeros de injerto B de acuerdo con la invención pueden usarse posteriormente así, tal como se producen en la mezcla de reacción, por ejemplo como emulsión o dispersión de látex. Como alternativa y tal como es preferente para la mayoría de las aplicaciones, pueden procesarse sin embargo también en otra etapa. El experto conoce medidas para el procesamiento. A esto pertenece por ejemplo que los copolímeros de injerto B se aislen de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante secado por pulverización, cizallamiento o mediante precipitación con ácidos fuertes o por medio de agentes de nucleación, tales como compuestos inorgánicos, por ejemplo sulfato de magnesio. Los copolímeros de injerto B que se encuentran en la mezcla de reacción pueden procesarse sin embargo también debido a que se deshidratan total o parcialmente. También es posible realizar el procesamiento por medio de una combinación de las medidas mencionadas.

El mezclado de los componentes A y B para la preparación de la masa moldeable puede realizarse de cualquier manera según todos los procedimientos conocidos. Cuando estos componentes se han preparado por ejemplo mediante polimerización en emulsión, es posible mezclar entre sí las dispersiones de polímero obtenidas, de esto precipitar conjuntamente los polímeros y procesar la mezcla de polímeros. Preferentemente se realiza sin embargo el mezclado de estos componentes mediante extrusión, amasado o laminación conjunta de los componentes, habiéndose aislado los componentes, siempre que sea necesario, previamente de la solución o dispersión acuosa obtenida en la polimerización. Los productos B de la copolimerización de injerto obtenidos en la dispersión acuosa pueden deshidratarse también sólo parcialmente y pueden mezclarse como grumos húmedos con la matriz dura A,

realizándose entonces durante el mezclado el secado completo de los copolímeros de injerto B.

Componente C:

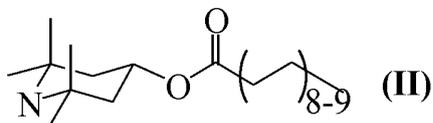
- 5 Como componente C de las masas moldeables de acuerdo con la invención se usa un compuesto de fórmula (I):



- 10 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 52829-07-9) y su preparación y están descritas en la bibliografía (véase por ejemplo el documento US-A-4 396 769 y las citas bibliográficas citadas en el mismo). Se comercializa por BASF SE con la denominación Tinuvin® 770.

Componente D:

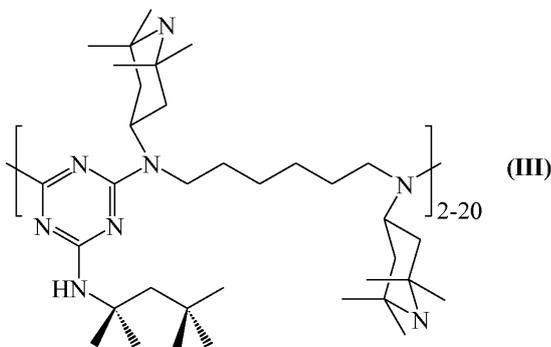
- 15 Como componente D de las masas moldeables de acuerdo con la invención se usa un compuesto de fórmula (II):



- 20 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 167078-06-0) y su preparación y están descritas en la bibliografía (Carlsson *et al.*, Can. Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1982), 20(2), 575-82). Se comercializa por Cytec Industries con la denominación Cyasorb® 3853.

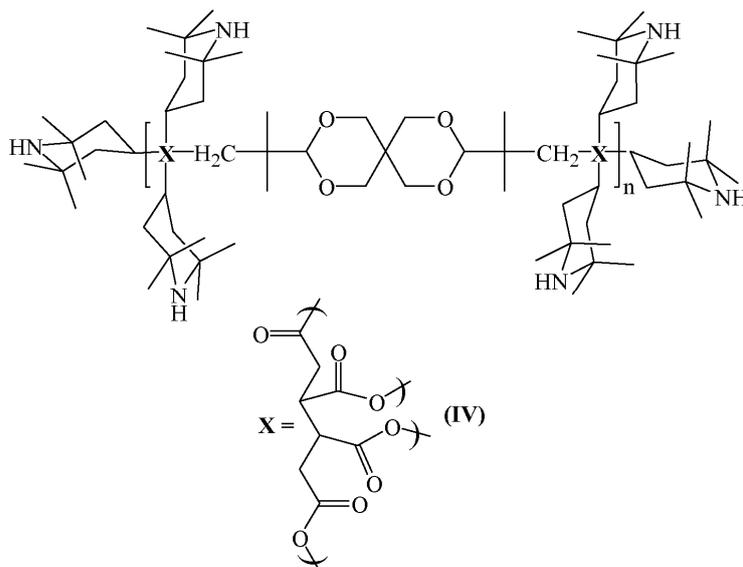
Componente E:

- 25 Como componente E de las masas moldeables de acuerdo con la invención puede usarse un compuesto de fórmula (III):



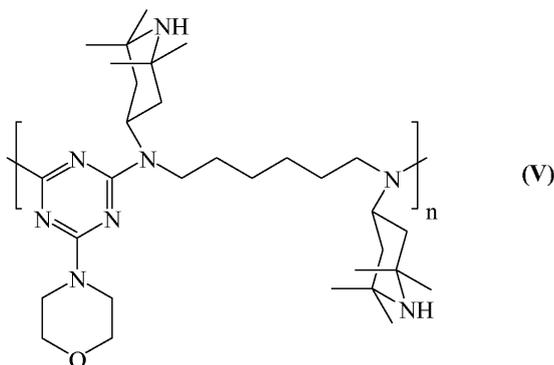
- 30 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 71878-19-8) y su preparación y están descritas en la bibliografía (véase por ejemplo el documento EP-A-93 693 y las citas bibliográficas citadas en el mismo). Se comercializa por BASF SE con la denominación Chimassorb® 944.

- 35 Como otro componente E de las masas moldeables de acuerdo con la invención puede usarse un compuesto de fórmula (IV):



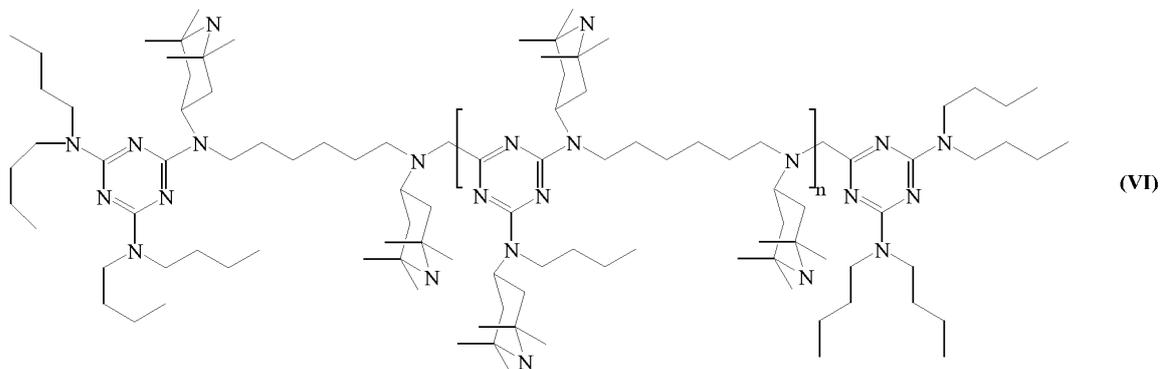
5 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 101357-37-3) y su preparación y están descritas en la bibliografía (véase por ejemplo el documento US-A-5 208 132 y las citas bibliográficas citadas en el mismo). Se comercializa por ADEKA con la denominación Adeka Stab® LA-68.

Como otro componente E de las masas moldeables de acuerdo con la invención puede usarse un compuesto de fórmula (V):



10 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 82451-48-7) y su preparación y están descritas en la bibliografía (véase por ejemplo el documento US-A-4 331 586 y las citas bibliográficas citadas en el mismo). Se comercializa por Cytec Industries con la denominación Cysorb® UV-3346.

15 Como otro componente E de las masas moldeables de acuerdo con la invención puede usarse un compuesto de fórmula (VI):



20 El experto conoce esta amina estéricamente impedida (número CAS 192268-64-7) y su preparación y están descritas en la bibliografía (véase por ejemplo el documento EP-A-782 994 y las citas bibliográficas citadas en el

mismo). Se comercializa por BASF con la denominación Chimassorb® 2020.

Componente F:

5 Además de los componentes A, B, C, D y E pueden contener las masas moldeables de acuerdo con la invención una o varias sustancias de adición o aditivos distintos de los componentes C, D y E, que son típicos y usuales para mezclas de plásticos.

10 Como tales sustancias de adición o aditivos se mencionan por ejemplo: colorantes, pigmentos, agentes colorantes, agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores para la mejora de la termoestabilidad, para el aumento de la estabilidad a la luz, para el aumento de la estabilidad frente a la hidrólisis y la estabilidad frente a productos químicos, agentes contra la descomposición térmica y en particular los agentes lubricantes/de deslizamiento que son convenientes para la preparación de cuerpos moldeados o piezas moldeadas. La dosificación de estas otras sustancias de adición puede realizarse en cualquier estadio del procedimiento de preparación, preferentemente sin embargo en un momento temprano, para aprovechar de manera temprana los efectos de estabilización (u otros efectos especiales) de la sustancia de adición. Los estabilizadores térmicos o agentes retardadores de la oxidación son habitualmente haluros metálicos (cloruros, bromuros, yoduros), que se derivan de metales del grupo I del sistema periódico de los elementos (tal como Li, Na, K, Cu).

20 Los estabilizadores adecuados como componente E son los fenoles impedidos habituales, sin embargo también "vitamina E" o compuestos estructurados de manera análoga. También son adecuados benzofenonas, resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y otros compuestos. Éstos se usan habitualmente en cantidades del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2 % en peso (con respecto al peso total de las masas moldeables de acuerdo con la invención).

25 Los agentes de deslizamiento y de desmoldeo adecuados son ácidos esteáricos, alcohol estearílico, ésteres de ácido esteárico o en general ácidos grasos más altos, sus derivados y correspondientes mezclas de ácido graso con 12 a 30 átomos de carbono. Las cantidades de estos aditivos se encuentran (siempre que estén presentes) en el intervalo del 0,05 % al 1 % en peso (con respecto al peso total de las masas moldeables de acuerdo con la invención).

30 También se tienen en cuenta como sustancias de adición aceites de silicona, isobutileno oligomérico o sustancias similares, ascendiendo las cantidades habituales (siempre que estén presentes) a del 0,05 % al 5 % en peso (con respecto al peso total de las masas moldeables de acuerdo con la invención). Pueden usarse igualmente pigmentos, colorantes, blanqueadores de color, tales como azul ultramarino, ftalocianinas, dióxido de titanio, sulfuros de cadmio, derivados del ácido perilentetracarboxílico.

35 Los coadyuvantes de procesamiento y estabilizadores, agentes lubricantes y agentes antiestáticos se usan habitualmente en cantidades del 0 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 2 % en peso (con respecto al peso total de las masas moldeables de acuerdo con la invención).

Componente G:

45 Como componente G contienen las masas moldeables de acuerdo con la invención cargas en forma de fibras o de partículas distintas de los componentes C, D y E o sus mezclas. A este respecto se trata preferentemente de productos que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo fibras de carbono y fibras de vidrio. Las fibras de vidrio que pueden usarse pueden ser de vidrio E, A o C y están dotadas preferentemente de un acabado y un agente adherente. Su diámetro se encuentra en general entre 6 y 20 µm. Pueden usarse tanto fibras sinfin como fibras de vidrio cortadas (*staple*) o rovings con una longitud de 1 a 10 µm, preferentemente de 3 a 6 µm.

50 Además pueden añadirse cargas o sustancias de refuerzo, tales como esferas de vidrio, fibras minerales, cristales filiformes, fibras de óxido de aluminio, mica, harina de cuarzo y wollastonita.

55 Además de los componentes A, B, C, D y eventualmente E y F pueden contener las masas moldeables de acuerdo con la invención otros polímeros.

60 La preparación de las masas moldeables de acuerdo con la invención a partir de los componentes puede realizarse de cualquier manera según todos los procedimientos conocidos. Preferentemente se realiza sin embargo el mezclado de los componentes mediante en masa fundida, por ejemplo extrusión, amasado o laminación conjunta de los componentes, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 160 °C a 400 °C, preferentemente de 180 °C a 280 °C, habiéndose aislado parcial o completamente los componentes, en una forma de realización preferente, previamente de las mezclas de reacción obtenidas en las respectivas etapas de preparación. Por ejemplo pueden mezclarse los copolímeros de injerto B como grumos húmedos con un granulado del copolímero aromático de vinilo A, realizándose entonces durante el mezclado el secado completo para dar los copolímeros de injerto descritos. Los componentes pueden alimentarse en cada caso en forma pura a dispositivos de mezclado adecuados, en particular prensas extrusoras, preferentemente prensas extrusoras de doble husillo. Sin embargo pueden mezclarse

5 previamente en primer lugar también los componentes individuales, por ejemplo A y B, y a continuación pueden mezclarse con otros componentes A o B u otros componentes, por ejemplo C y D. El componente A puede usarse a este respecto como componente preparado ante todo por separado; sin embargo es también posible dosificar el caucho de acrilato y el copolímero aromático de vinilo independientemente entre sí. En una forma de realización se prepara en primer lugar un concentrado, por ejemplo de los componentes B y C en el componente A (el denominado lote aditivo o mezcla básica) y a continuación se mezcla con las cantidades deseadas de los componentes restantes. Las masas moldeables pueden procesarse según procedimientos conocidos por el experto por ejemplo para dar granulados, o sin embargo también directamente para dar por ejemplo cuerpos moldeados.

10 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden procesarse para dar láminas, cuerpos moldeados o fibras. Estas láminas, cuerpos moldeados o fibras son adecuados en particular para su uso en la zona exterior, es decir con la influencia de la intemperie.

15 Estas láminas, cuerpos moldeados o fibras pueden fabricarse según procedimientos conocidos del procesamiento de termoplásticos a partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención. En particular puede realizarse la fabricación mediante termoconformado, extrusión, moldeo por inyección, calandrado, soplado de cuerpos huecos, prensado, sinterizado a presión, embutición profunda o sinterizado, preferentemente mediante moldeo por inyección.

20 Las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan en comparación con las masas moldeables estabilizadas conocidas una estabilidad a la intemperie mejorada de nuevo, es decir una estabilidad al calor, a la luz y/o al oxígeno mejorada de nuevo.

La invención se explica en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

## 25 Ejemplos

Procedimientos de medición:

30 Como una medida de la estabilidad a la intemperie se realizó en probetas (60 x 60 x 2 mm, fabricadas según la norma ISO 294 en un molde de grupo, a una temperatura de la masa de 260 °C y una temperatura del molde de 60 °C) una exposición a la intemperie de acuerdo con el ensayo de xenón según la norma ISO 4892/2, procedimiento A, en el exterior. Tras los tiempos de exposición a la intemperie mencionados en la tabla 1 se realizó la medición del brillo de superficie de todas las muestras según la norma DIN 67530 con ángulo de observación de 60 °.

35 Perforación (tenacidad multi-axial) [Nm]:

Como medida adicional de la estabilidad a la intemperie se determinó la perforación en plaquitas (60 x 60 x 2 mm, fabricadas según la norma ISO 294 en molde de grupo, a una temperatura de la masa de 260 °C y una temperatura del molde de 60 °C) según la norma ISO 6603-2.

40

Materias primas

Los componentes o productos con prefijo "V" no son de acuerdo con la invención y sirven para la comparación.

45 Como componentes A y B (o V-A para la comparación) se usaron:

50 AB-i: un copolímero de estireno-acrilonitrilo modificado con caucho de acrilato (ASA), cuya síntesis se ha descrito en el documento EP-A-450 485 como ejemplo de acuerdo con la invención, encontrándose el componente A del documento EP-A-450 485 en 25 partes, el componente BI en 10 partes, así como el componente C de manera correspondiente en 65 partes. El componente A se sintetizó, en lugar de 1,6 partes de acrilato de triclododecenilo, con 2 partes de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (número CAS 12542-30-2) y el componente BI, en lugar de 1,0 partes de acrilato de triclododecenilo, también con 2 partes de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo. Se obtuvieron como resultado índices de hinchamiento de 11,6 para A o 13,6 para BI en tolueno y un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 93 nm para A y 443 nm para BI.

55

60 AB-ii: un copolímero de estireno-acrilonitrilo modificado con caucho de acrilato (ASA), cuya síntesis se ha descrito en el documento EP-A-450 485 como ejemplo de acuerdo con la invención, encontrándose el componente BI del documento EP-A-450 485 en 30 partes, así como el componente C de manera correspondiente a esto en 70 partes. El componente B se sintetizó, en lugar de 1,6 partes o 1,0 parte de acrilato de triclododecenilo, con 5 partes de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (número CAS 12542-30-2). Se obtuvo como resultado un índice de hinchamiento de 5.9 para BI en tolueno con un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 653 nm.

65 V-AB-iii: una masa moldeable que se diferencia de AB-i, encontrándose 35 partes de un polímero de injerto de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA) con un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 1207 nm y un índice de

hinchamiento de 9,1 dispersadas en un copolímero de estireno-acrilonitrilo con un PM de 104.000.

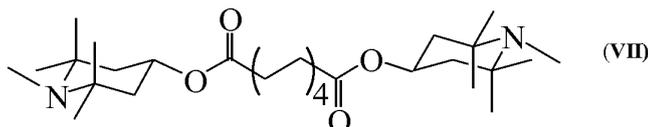
V-AB-iv: un polipropileno disponible comercialmente por LyondellBasell Industries AF S.C.A., Moplen® EP240P.

5 V-AB-V: un poliestireno distribuido comercialmente por BASF SE con la denominación Polystyrol® 158K.

Como componente C (o V-C para la comparación) se usó:

10 C-i: un compuesto de fórmula (I), distribuido comercialmente por BASF SE con la denominación Tinuvin® 770.

V-C-ii: un compuesto de fórmula (VII), distribuido comercialmente por BASF SE con la denominación Tinuvin® 765.



15 Como componente D (o V-D para la comparación) se usó:

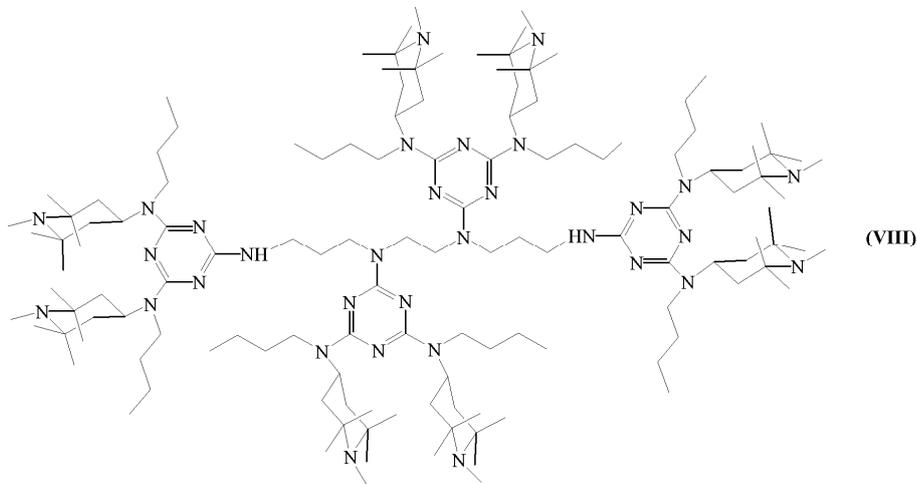
D-i: un compuesto de fórmula (II), distribuido comercialmente por Cytec Industries con la denominación Cyasorb® 3853.

20 Como componente E (o V-E para la comparación) se usó:

E-i: un compuesto de fórmula (III), distribuido comercialmente por BASF SE con la denominación Chimassorb® 944.

25 E-ii: un compuesto de fórmula (V), distribuido comercialmente por Cytec industries con la denominación Cyasorb® UV-3346.

V-E-iii: una amina estéricamente impedida de alto peso molecular de fórmula (VIII), número CAS 106990-43-6, distribuido comercialmente por SABO S.p.A. con la denominación Sabostab® 119.



30 Como componente F (o V-F para la comparación) se usó:

F-i: tipo de hollín Black Pearls 880, distribuido comercialmente por Cabot Corporation

35 Preparación de las masas moldeables y cuerpos moldeados:

Los componentes A, B, C y D (partes en peso respectivas véase la tabla 1) se homogenizaron en una prensa extrusora de doble husillo ZSK30 de la empresa Werner & Pfleiderer a 250 °C y se extruyeron en un baño de agua. Los materiales extruidos se granularon y se secaron. A partir de los granulados, en una máquina de moldeo por inyección a 260 °C de temperatura de la masa fundida y 60 °C de temperatura de superficie del molde se fabricaron

40 cuerpos moldeados y se determinaron las propiedades mencionadas en la tabla 1.

ES 2 573 410 T3

Tabla 1: composición y propiedades de las masas moldeables (prefijo con V: para la comparación)

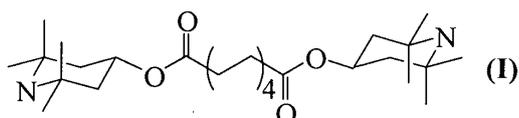
Ejemplo	1	2	3	V-4	V-5	V-6	V-7	V-8	V-9	V-10
Composición										
AB-i	98	98	98	-	-	-	-	-	98	98
V-AB-ii	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-
V-AB-iii	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-
V-AB-iv	-	-	-	-	-	98,8	-	-	-	-
V-AB-v	-	-	-	-	-	-	98,75	98	-	-
C-i	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,05	0,5	0	0,5
V-C-ii	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
D-i	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	0,1	0,25	0,5	-
E-i	-	0,25	-	-	0,25	0,1	0,1	0,25	-	-
E-i	-	-	0,25	0,25	-	-	-	-	-	-
V-E-iii	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
F-i	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades										
Brillo tras										
0 h BWZ	96	97	99	97	85	97	102	101	96	95
1500 h BWZ	84	88	85	78	69	82	2	4	62	65
2500 h BWZ	78	82	81	62	54	68	0,5	0,7	23	34
Perforación tras										
0 h BWZ	30,2	29,7	29,8	8,3	29,3	4,1	1,1	1,3	31,3	31,7
1500 h BWZ	11,7	13,4	12,6	2	5,1	1,4	0,5	0,8	4,7	7,9
2500 h BWZ	7,3	8,5	8,4	0,5	0,4	1,1	0,3	0,4	3,3	4,5

5 Los ejemplos prueban que las masas moldeables de acuerdo con la invención presentan, en comparación con las masas moldeables estabilizadas conocidas, una estabilidad a la intemperie mejorada de nuevo, es decir una estabilidad al calor, a la luz y/o al oxígeno mejorada de nuevo. La composición está dada en partes en peso y la abreviatura BWZ representa tiempo de exposición a la intemperie.

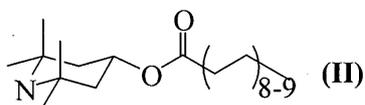
REIVINDICACIONES

1. Masa moldeable termoplástica que contiene:

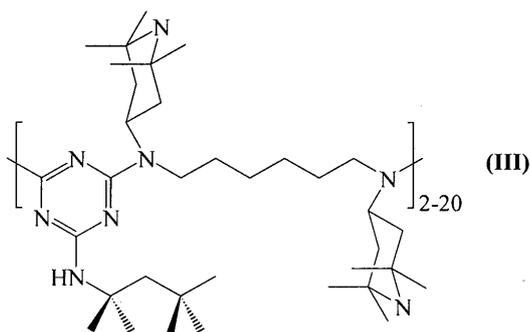
- 5 a) del 3 al 94,6 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno como componente A, **caracterizada por que** se usa como componente A un copolímero de acrilonitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno, fenilmaleinimida, metacrilato de metilo o sus mezclas,  
 b) del 5 al 95,2 % en peso de uno o varios cauchos de injerto modificadores de la resistencia al impacto sin doble enlace olefínico en la fase de caucho como componente B, **caracterizada por que** el índice de hinchamiento del  
 10 componente B en tolueno asciende a de 6 a 20 y **caracterizada por que** el diámetro de partícula promedio del componente B, medido por medio de HDC, se encuentra entre 50 y 1200 nm,  
 c) del 0,2 al 0,9 % en peso de un compuesto de fórmula (I) como componente C:



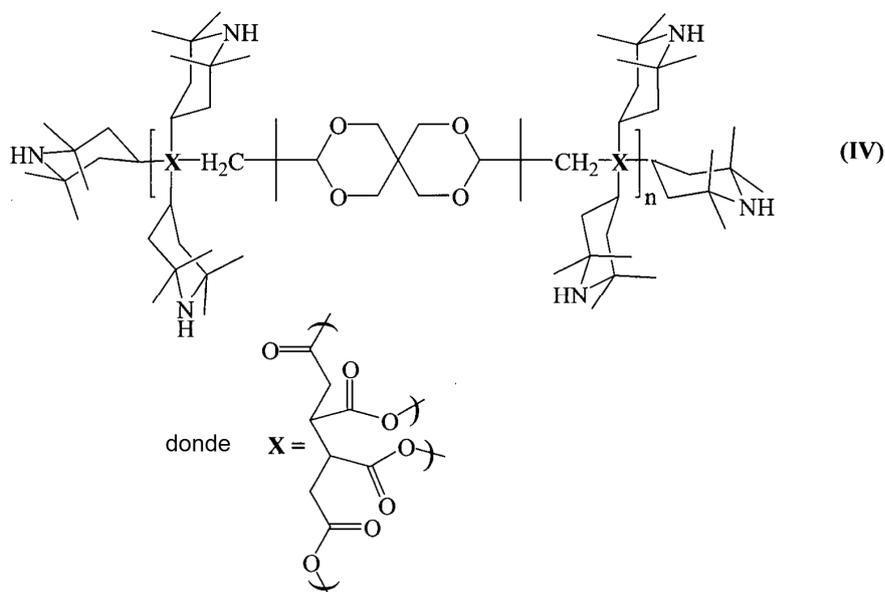
- 15 d) del 0 al 0,9 % en peso de una mezcla de fórmula (II) como componente D:



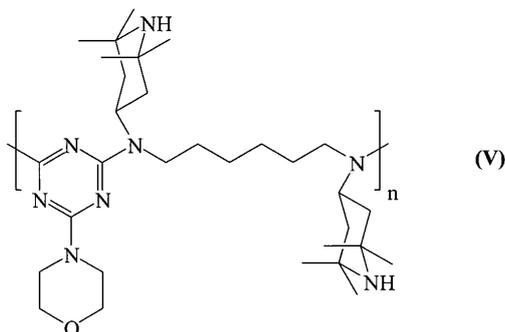
- 20 e) del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (III) como componente E:



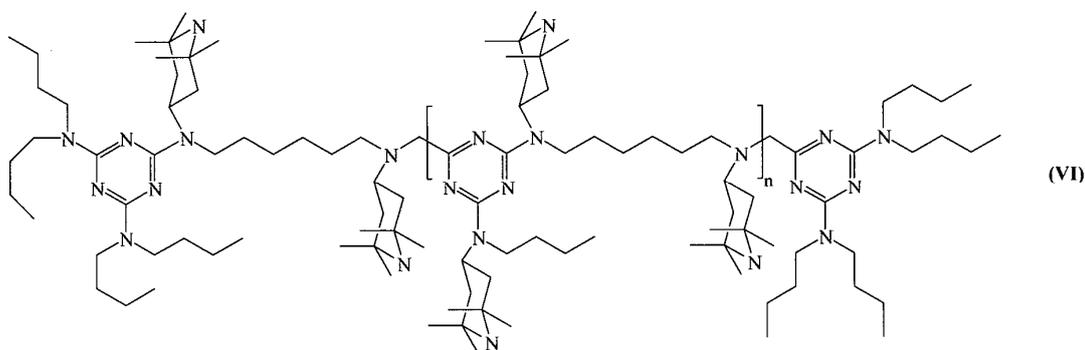
- 25 o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (IV):



o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (V):



5 o del 0 al 0,5 % en peso de un compuesto de fórmula (VI):



10 f) del 0 al 10 % en peso de una o varias sustancias de adición, que son distintas de los componentes C, D y E, como componente F y

g) del 0 al 40 % en peso de cargas en forma de fibras o de partículas como componente G, con la condición de que cuando el componente D asciende al 0 % en peso, el componente E asciende a del 0,01 al 0,5 % en peso, preferentemente a del 0,1 al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,2 al 0,5 % en peso de uno o varios de los compuestos III, IV, V o VI, donde los % en peso se refieren en cada caso al peso total de los componentes A a G y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

2. Masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** se usa como componente B una mezcla de un polímero de injerto de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA), que contiene del 55 al 80 % en peso con respecto a B de un polímero de éster acrílico reticulado de manera elastomérica B1 y del 45 al 25 % en peso con respecto a B de una envoltura de injerto B2 compuesta de un monómero aromático de vinilo y uno o varios monómeros polares, que pueden copolimerizarse, etilénicamente insaturados, eventualmente otro monómero que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado en la proporción en peso de 80:20 a 65:35.

3. Masa moldeable termoplástica según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** B1 está constituido en del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, por un monómero reticulador, preferentemente diacrilato de butileno, divinilbenceno, dimetacrilato de butanodiol, tri(met)acrilato de trimetilopropano, metacrilato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metacrilato de trialilo, isocianurato de trialilo, de manera especialmente preferente ftalato de dialilo, metacrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiclopentadienilo.

4. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** el componente A puede contener el 0-20 % en peso de poli(metacrilato de metilo).

5. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** se usan los componentes C con respecto a D en la proporción en peso de 3:1 a 1:1 y los componentes D con respecto a E en la proporción en peso de 2:1 a 0,5:1.

6. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** las masas moldeables contienen del 0 al 1,5 % en peso de éster de ácido ftálico o éster de ácido adípico.

7. Masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el componente B1 contiene del 2 al 99 % en peso de acrilato de butilo.

8. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas por que** se usa como componente aromático de vinilo en B2 estireno o  $\alpha$ -metilestireno.
- 5 9. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** se usa como componente etilénicamente insaturado en B2 acrilonitrilo y/o metacrilatos de alquilo y/o acrilatos de alquilo con restos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.
- 10 10. Masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** se usa el componente B de manera monomodal o bimodal.
11. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** se mezclan entre sí los componentes A a F a temperaturas de 100 a 300 °C y una presión de 100 a 5000 kPa en cualquier orden, a continuación se amasan y se extruyen.
- 15 12. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 11, **caracterizado por que** se mezcla previamente en primer lugar una parte del componente B con una parte del componente A para dar una mezcla básica en la proporción de 1:1 a 1:2 y a continuación se mezcla con otros componentes A-F para dar la masa moldeable termoplástica.
- 20 13. Uso de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de cuerpos moldeados, láminas o fibras.
14. Uso de las masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 13 para la fabricación de cuerpos moldeados para piezas de construcción de automóviles o piezas de aparatos electrónicos.
- 25 15. Cuerpos moldeados, fibras o láminas de una masa moldeable termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 10.