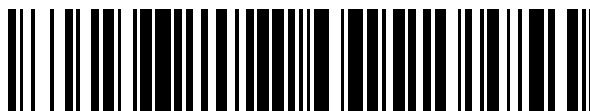


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 920**

51 Int. Cl.:

C08L 25/14 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/075033**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15078751**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14802622 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3074439**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas con envuelta de injerto adaptada**

30 Prioridad:

26.11.2013 EP 13194463

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

08.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BÖCKMANN, PHILIPP;
FISCHER, WOLFGANG y
STAAL, MAARTEN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 648 920 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 de moldeo termoplásticas con envuelta de injerto adaptada

5 La invención se refiere a una masa de moldeo termoplástica, que contiene al menos un componente de copolímero de monómeros de estireno y nitrilo, así como al menos un copolímero mixto de injerto a base de un caucho de acrilato, así como a piezas de moldeo termoplásticas producidas a partir de la misma así como a su uso.

10 La preparación de copolímeros a partir de monómeros de estireno y nitrilo (componente duro) se conoce por el experto en la materia. Así se describe la preparación de una matriz de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) en el documento US 2011/0275763 y en Kunststoff-Handbuch (Vieweg-Daumiller, tomo V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 124, línea 12 y siguientes). La preparación de copolímeros de injerto se desvela en el documento EP-A 0450485 y el documento DE 1981 3149358. La preparación de masas de moldeo de copolímero de estireno-acrilonitrilo con al menos un caucho de acrilato (por ejemplo ®Luran S) se describe en el documento US
15 2011/0275763. El documento WO 2007/142473 describe copolímeros de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA) y su empleo de composiciones termoplásticas.

20 La preparación de un copolímero de injerto se realiza mediante el injerto, habitualmente en dos pasos, por lo que, basándose en una base de injerto (componente de caucho) se forman una o varias envueltas de injerto complejas. En general se polimeriza en primer lugar el monómero vinilaromático (por ejemplo estireno) en presencia de la base de injerto de partículas grandes preparadas previamente (componente de caucho). En el segundo paso del injerto se puede realizar entonces una polimerización de mezcla de injerto con una mezcla de monómeros que contiene al menos un monómero vinilaromático (por ejemplo estireno) y al menos un monómero copolimerizable polar (por ejemplo acrilonitrilo).

25 La presente invención tiene como un objetivo facilitar masas de moldeo termoplásticas con propiedades mecánicas mejoradas, consiguiéndose estas propiedades mediante una envuelta de injerto adaptada estructuralmente en la preparación del componente de copolímero mixto de injerto. Gracias a una conducción optimizada del procedimiento durante la polimerización de injerto se puede conseguir un ajuste mejorado de la estructura de la envuelta de injerto
30 con el componente de copolímero empleado, en particular con una matriz de copolímero de SAN.

La presente invención se refiere también a composiciones termoplásticas que contienen al menos un copolímero de estireno A y al menos un componente de caucho a base de copolímeros de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA) B así como a un procedimiento particular para la preparación de masas de moldeo con resistencia a impacto mejorada y otras propiedades ventajosas. Con frecuencia las bases de moldeo termoplásticas contienen caucho de injerto, como modificadores de la resistencia a impacto, véase el documento DE-A 1260135 y el documento DE-A 2311129. Si una composición contiene copolímeros de estireno, en particular copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), entonces aumenta la eficacia de los copolímeros de injerto con respecto a su efecto de modificación de la resistencia a impacto con un tamaño creciente de las partículas del copolímero de injerto. En el caso el empleo de cauchos de injerto de partícula pequeña existe el problema de que la resistencia de las masas de modificación de resistencia a impacto depende en gran medida de la temperatura de procesamiento. Las propiedades de copolímeros de injerto de ASA se pueden mejorar cuando la "fase blanda" copolimérica, el componente de copolímero de injerto B, contiene varias envueltas de injerto (capas de injerto) que se aplican sucesivamente sobre la base de injerto (fundamento de injerto) durante el procedimiento de preparación del componente B. Las masas de moldeo de copolímero de emulsión multifásicas resistentes a impacto del tipo ASA tienen un perfil de propiedades particularmente equilibrado cuando la fase blanda éster acrílico se basa por ejemplo en el monómero acrilato de butilo, sin embargo también se emplean pequeñas cantidades de otro éster para la preparación de base de injerto. El documento EP-A 0 535 456 describe una masa de moldeo termoplástica que contiene un copolímero de estireno/acrilonitrilo y un copolímero de injerto, conteniendo la base de injerto un éster cíclico, en particular DCPA (acrilato del alcohol triciclodecenílico). En el documento DE-A 40 06 643 se describe una masa de moldeo termoplástica con un copolímero de estireno/acrilonitrilo y un copolímero de injerto en forma de partículas, usándose como base de injerto un caucho de acrilato reticulado con un tamaño de partícula de 30 a 1000 nm.

55 El objeto de la presente invención es una masa de moldeo termoplástica que contiene los siguientes componentes (o que en particular se compone de los mismos):

del 55 al 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de estireno y/o α -metilestireno A1, así como a partir de acrilonitrilo A2,

60 del 10 al 40 % en peso de al menos un copolímero mixto de injerto B estructurado a partir de:

B1: del 50 al 80, preferentemente del 60 al 70 % en peso, con respecto a B, de un polímero de éster acrílico B1 reticulado elastomérico con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 300 a 700 nm como base de injerto B1,

65 B2: una primera envuelta de injerto B2 del 5 al 30, preferentemente del 10 al 20 % en peso, con respecto a B,

de un monómero vinilaromático B21 y

B3: una segunda envuelta de injerto B3 del 15 al 40, preferentemente del 20 al 30 % en peso, con respecto a B, de una mezcla de monómeros vinilaromático B31 y monómeros de nitrilo B32, estando presentes estos monómeros B31 a B32 en la envuelta de injerto B3 en una relación de peso de 4 : 1 a 3 : 2,

del 0 al 30 % en peso de al menos un copolímero mixto de injerto B' de partícula pequeña con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) de 80 a 200 nm,

del 0 al 5 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,

diferenciándose el contenido en monómero de nitrilo (constituyente) en el componente del copolímero A de la masa de moldeo termoplástica y el contenido del monómero de nitrilo (constituyente) en la envuelta de injerto B3 en al menos el 8 % en peso.

Preferentemente, el contenido del monómero de nitrilo (por ejemplo, constituyente de acrilonitrilo) en el componente de copolímero A de la masa de moldeo termoplástica es claramente mayor que el contenido de monómero de nitrilo (por ejemplo, constituyente de acrilonitrilo) en la envuelta de injerto B3. De acuerdo con la invención, el contenido se diferencia en al menos el 8, frecuentemente en al menos 9 y con frecuencia el al menos el 10 % en peso.

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el copolímero mixto de injerto B se prepara partiendo de una base de injerto B1 con un diámetro de partícula media (promedio en peso) en el intervalo de 400 a 600 nm, en particular de 440 a 520 nm.

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el polímero mixto de injerto B se prepara a partir de:

del 60 al 70 % en peso de la base de injerto B1 y

del 10 al 20 % en peso de la envuelta de injerto B2, preferentemente a partir de estireno, así como

del 20 al 30 % en peso de una envuelta de injerto B3, compuesta de B31 a B32 en una relación de peso de 78:22 a 72:28.

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el copolímero mixto de injerto B se prepara partiendo de una base de injerto B1 con un contenido de acrilato de butilo de >90 % en peso, en particular del 92 al 99 % en peso, con respecto a B1. Con frecuencia se emplea como otro monómero para la base de injerto B1 acrilato de triciclodecenilo, por ejemplo, en una cantidad de <10 % en peso, con frecuencia <9 % en peso, en particular del 1 al 8 % en peso.

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que se prepara el copolímero mixto de injerto B partiendo de:

del 60 al 70 % en peso de la base de injerto B1, del 10 al 20 % en peso de estireno B2 y del 20 al 30 % en peso de una mezcla B3 de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso 75:25.

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el al menos un copolímero A está estructurado a partir de estireno A1 y acrilonitrilo A2 en una relación de peso de aproximadamente 2:1, en particular 67:33 y en el que la masa de moldeo contiene los componentes A y B en una relación de peso de 85:15 a 60:35. La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que la misma contiene: del 55 al 85 % en peso, con frecuencia del 65 al 85 % en peso de copolímeros A, del 10 al 40 % en peso, con frecuencia del 10 al 35 % en peso de copolímero mixto de injerto B, así como del 0,2 al 5 % en peso en aditivos y/o coadyuvantes C habituales. En otra forma de realización, la masa de moldeo contiene, aparte del 10 al 20 % en peso del copolímero mixto de injerto B, también del 10 al 30 % en peso, con frecuencia del 10 al 20 % en peso de otro componente de copolímero de injerto de ASA B', presentando este componente B' sobre una base de injerto de acrilato B1 solo una única envuelta de injerto de estireno y/o acrilonitrilo. La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que la distribución del tamaño de partícula de la base de injerto B1 es estrecha (preferentemente cociente Q del 0,14 al 0,2) y también la distribución del tamaño de partícula del copolímero mixto de injerto B es estrecha (preferentemente cociente Q del 0,14 al 0,2).

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el copolímero mixto de injerto B presenta una primera envuelta de injerto B2 de estireno y una segunda envuelta de injerto B3 de estireno y acrilonitrilo, ascendiendo el contenido en acrilonitrilo de la envuelta de injerto B3 a del 15 al 25 % en peso, con frecuencia del 18 al 23 % en peso, en algunos casos del 19 a 22,5 % en peso (con respecto a B3).

La invención se refiere también a una masa de moldeo en la que el copolímero mixto de injerto B equipado con dos

envueltas de injerto (B2 y B3) presenta un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 400 a 600 nm, en particular de 500 a 580 nm.

5 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de una masa de moldeo de copolímero de estireno termoplástica, que se puede obtener mediante la mezcla de los constituyentes o componentes de la masa de moldeo que se ha descrito anteriormente.

10 También es un objeto esencial de la invención un procedimiento para la preparación de una masa de copolímero de estireno termoplástica (en particular de las masas de moldeo que se han descrito anteriormente), caracterizado por que incluye las siguientes etapas del procedimiento:

a) se prepara un copolímero mixto de injerto B al aplicarse las siguientes etapas:

15 a1) como base de injerto B1 se emplea un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 300 a 700 nm,

20 a2) sobre esta base de injerto B1 se aplica mediante polimerización una primera envuelta de injerto B2 de un monómero vinilaromático B21, realizándose esta reacción mediante adición continua del monómero B21 a una temperatura de por debajo de 65 °C y realizándose esta etapa en un periodo de tiempo de 45 a 90 minutos,

25 a3) sobre el producto del copolímero obtenido a partir de la etapa a2) se aplica mediante polimerización una segunda envuelta de injerto B3 de una mezcla de monómeros vinilaromáticos B31 y monómeros de nitrilo B32, estando presentes los monómeros B31 y B32 en la envuelta de injerto B3 en una relación de peso de aproximadamente 3:1, realizándose esta reacción mediante adición continua de la mezcla de monómeros a una temperatura de 60 a 68 °C, y realizándose esta etapa en un periodo de 120 a 240 minutos,

30 b) el copolímero mixto de injerto B obtenido se preparó mediante precipitación y se somete a una etapa de secado,

35 c) el copolímero mixto de injerto B obtenido se mezcla en una cantidad del 10 al 40 % en peso con de 55 al 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de estireno y/o α -metilestireno A1 así como de acrilonitrilo A2, estando presentes A1 y A2 en el copolímero A en una relación de peso de aproximadamente 2:1, así como dado el caso con de 0 al 5 % en peso de otros aditivos y/o coadyuvantes C.

40 Otro aspecto de la invención es que el producto de copolímero obtenido en la etapa a2) contiene todavía del 0,1 al 10 % en peso del monómero de estireno que está disponible para la polimerización para la segunda envuelta de injerto B3 y, por tanto, aumenta la proporción de estireno en la mezcla empleada entonces (de estireno B31 y acrilonitrilo B32).

45 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una masa de moldeo de copolímero de estireno termoplástica en la que se prepara el copolímero mixto de injerto B partiendo de una base de injerto B1 de acrilato de butilo y acrilato de tricilodecenilo con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 440 a 520 nm y la envuelta de injerto B2 se compone de estireno y la envuelta de injerto B3 se compone de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 76:24 a 74:26 y el copolímero A está estructurado a partir de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de aproximadamente 2:1, en particular de 67:33.

50 También es un objeto de la invención el uso de la masa de moldeo que se ha mencionado anteriormente para la producción de cuerpos de moldeo, láminas o revestimientos. La invención se refiere además a cuerpos de moldeo, láminas y revestimientos producidos a partir de una masa de moldeo tal como se ha descrito anteriormente o tal como se podría obtener según el procedimiento que se ha descrito anteriormente.

55 Las masas de moldeo de copolímero termoplásticas mencionadas pueden contener también varios componentes de SAN A y varios componentes de copolímero de injerto B. Presenta propiedades mecánicas mejoradas, incluso después de la exposición a la intemperie.

60 Con frecuencia, los copolímeros mixtos de injerto B tienen un tamaño de partícula medio de 440-520 nm. La presente invención se refiere a la facilitación de masas de moldeo de copolímero termoplásticas mejoradas que contienen al menos dos copolímeros mixtos de injerto B y B' distintas. A este respecto se pueden emplear dos copolímeros mixtos de injerto B y B' preparados por separado que se basan en cada caso en una base de injerto de éster acrílico reticulado B1. Mientras que B presenta sin embargo dos envueltas de injerto, como B' se emplea un copolímero mixto de injerto habitual con solo una envuelta de acrilonitrilo/estireno.

65 Las composiciones o masas de moldeo contienen preferentemente los siguientes componentes:

- copolímero de SAN A, estructurado por ejemplo a partir de 67 % en peso de estireno, el 33 % en peso de

acrilonitrilo,

- copolímero mixto de injerto B con un tamaño de partícula medio de 500 a 580 nm,

5 - coadyuvantes y/o aditivos C.

Las composiciones o masas de moldeo contienen en una forma de realización de la invención también el siguiente componente:

10 - copolímero mixto de injerto B' con un tamaño de partícula medio de 80 a 200 nm.

La relación de peso del componente A a componente B asciende con frecuencia a de 8:1 a 2:1. Las respectivas relaciones de peso ascienden con frecuencia en las composiciones de polímero a:

- 15 a) de A y B con frecuencia aproximadamente 70:30;
b) de A, B y B' con frecuencia de aproximadamente 70:10:20.

20 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero termoplástica, tal como se ha descrito anteriormente, en el que se prepara al menos un copolímero de SAN A, así como al menos un copolímero mixto de injerto B con una morfología definida de base de injerto-envuelta de injerto y dado el caso B' y se mezclan estos componentes dado el caso con los otros coadyuvantes y/o aditivos C.

25 La base de injerto B1 se compone de un material de polímero de éster acrílico con una temperatura de transición vítrea Tg de menos de 0 °C, estructurado con frecuencia a partir de >90 al 99 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C2-C4, del 0,5 a <10 % en peso de otro acrilato, por ejemplo, acrilato de triclododecenilo. A este respecto, el otro acrilato no es un acrilato de alquilo C2-C4, sino otro acrilato, tal como por ejemplo el triclododecenilacrilato mencionado.

30 La invención se refiere también a cuerpos de moldeo, láminas, fibras o revestimientos que contienen una masa de moldeo termoplástica, tal como se ha descrito anteriormente, siendo adecuados los mismos también para aplicaciones en el exterior, por ejemplo, en piezas de automóviles. Los componentes individuales de las composiciones se caracterizan a continuación adicionalmente.

35 Componente A

El componente A se emplea en cantidades del 50 al 85 % en peso, preferentemente del 55 al 80 % en peso. Como monómeros principales son adecuados estireno y derivados de estireno tales como α -metilestireno y estirenos alquilados en el núcleo, tales *p*-metilestireno. Preferentemente, se emplean estireno, α -metilestireno, sin embargo en particular estireno. Como monómero secundario se emplean preferentemente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, se prefiere acrilonitrilo. La proporción en el monómero principal (tal como estireno) en el copolímero A asciende en general a del 65 al 75 % en peso, preferentemente del 66 a 68 % en peso, con frecuencia aproximadamente el 67 % en peso. La proporción en el monómero secundario en el copolímero A asciende en general a del 25 al 35 % en peso, preferentemente del 32 al 34 % en peso, con frecuencia de aproximadamente el 33 % en peso.

45 Preferentemente, A es un copolímero de estireno y acrilonitrilo. Con frecuencia, este copolímero de SAN se prepara con (aproximadamente) el 67 % en peso de estireno y (aproximadamente) el 33 % en peso de AN. El copolímero SAN A con frecuencia tiene una masa molar en el intervalo (Mw) de 120.000 a 180.000 g/mol, medida según métodos habituales, que se conoce por el experto en la materia, tales como por ejemplo cromatografía de permeación en gel (GPC). La preparación de A se puede llevar a cabo según métodos conocidos en general (documentos (DE-A 31 49 358 y DE-A 32 27 555), por ejemplo, mediante copolimerización en general conocida en masa, solución, suspensión o emulsión acuosa a temperaturas habituales en aparatos conocidos.

50 Componente B

55 El componente B se emplea por normal general en cantidades del 10 al 40 % en peso con el uso de varios cauchos preferentemente del 10 al 30 % en peso.

60 Como monómeros para la preparación de la base de injerto de tipo caucho se consideran en general ésteres de ácido(met)acrílico con un resto de alquilo de cadena lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren ésteres de alquilo de ácido acrílico con un resto de alquilo de cadena lineal o ramificado con preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, de forma particularmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, en particular éster de *n*-butilo de ácido acrílico. Los ésteres de alquilo de ácido(met)acrílicos se pueden emplear en solitario o en una mezcla durante la preparación de la base de injerto.

65 Además, la base de injerto de tipo caucho tiene al menos un reticulante. Por ejemplo se emplea del 0,1 al 2,0 % en peso de metacrilato de alilo y del 0,5 al 2,5 % en peso, con frecuencia del 1 al 2,5 % en peso del éster de acrílico del

alcohol triciclodecenílico (acrilato de dicitlopentadienilo; DCPA). Se pueden emplear dos reticulantes, sin embargo preferentemente se emplea solo uno. Con frecuencia se emplea del 1 al 2,5 % en peso, en particular del 1,5 al 2,1 % en peso DCPA (con respecto al componente B).

5 Además la base de injerto de tipo caucho puede contener hasta 18 % en peso de otros monómeros copolimerizables. Sin embargo, con frecuencia no están presentes otros reticulantes. Son monómeros adecuados por ejemplo divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y/o ftalato de dialilo, cianurato de tri-alilo.

10 Son monómeros adecuados para la preparación de la envuelta de injerto B1 los monómeros vinilaromáticos tales como estireno y/o derivados de estireno, por ejemplo, alquilestireno, preferentemente α -metilestireno y estirenos alquilados en el núcleo, tales como *p*-metilestireno y/o *terc*-butilestireno. Preferentemente se usa estireno.

15 Son ejemplos de los monómeros insaturados copolimerizables polares que se pueden emplear en la envuelta de injerto B2 adicionalmente a los monómeros vinilaromáticos, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Se pueden usar como otros monómeros copolimerizables posibles por ejemplo los siguientes compuestos: ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, fenilmaleinimida, acrilamida y éter de vinilmetilo. Se prefiere el metacrilato de metilo y anhídrido de ácido maleico. Preferentemente, la envuelta de injerto B2 es un copolímero de estireno y acrilonitrilo.

20 Componente B'

El componente de copolímero mixto de injerto B' se emplea en cantidades del 0 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, con el uso de varios cauchos preferentemente del 10 al 20 % en peso en las masas de moldeo.

25 Como monómeros para la base de injerto se usan los correspondientes compuestos (en particular acrilato de butilo como componente principal) que se han descrito anteriormente para la base de injerto B1. Como monómeros para la envuelta de injerto B2 se usan asimismo los compuestos que se han descrito anteriormente (en particular estireno y acrilonitrilo).

30 La preparación de copolímeros de injerto a partir de una base de injerto de ASA elastomérica y una envuelta de injerto se conoce en general (véanse los documentos DE 4006643; DE 4131729). Se puede realizar la preparación de copolímeros mixtos de injerto mediante injerto en varios pasos (documentos DE-A 3227555 y DE-A 31 49 358).

35 Para el procedimiento de preparación de los copolímeros de injerto B se prepara en general en primer lugar el polímero de éster de ácido acrílico B1 de tipo caucho que sirve de base de injerto, por ejemplo mediante polimerización en emulsión al polimerizar por ejemplo acrilato de butilo y el segundo éster (acrilato de triciclodecenilo) por ejemplo en emulsión acuosa con por ejemplo persulfato de potasio a temperaturas entre 20° y 100 °C, preferentemente entre 50 y 80 °C. Sobre este látex de éster de ácido poliacrílico B1 que se produce a este respecto se puede aplicar entonces en primer lugar en una primera reacción de injerto, por ejemplo estireno (como primera envuelta de injerto B2) y, después, en una polimerización adicional, una mezcla de estireno y acrilonitrilo (como segunda envuelta de injerto B3), y llevándose a cabo la polimerización de mezcla de injerto asimismo preferentemente en emulsión acuosa.

45 La preparación de los copolímeros mixtos de injerto B se realiza preferentemente en dos pasos, en donde los productos intermedios se pueden separar y almacenar, pero también se pueden continuar usando de inmediato. Con frecuencia se aplica en el primer paso una primera envuelta de injerto solo de estireno sobre la base de injerto B1. Entonces se pueden llevar a cabo en el segundo paso la polimerización de mezcla de injerto con una mezcla que contiene al menos un monómero vinilaromático (de estireno) y acrilonitrilo. Las cantidades de los distintos componentes empleados y contenidos en la mezcla de polímero de acuerdo con la invención ya se han descrito al principio.

50 Componente C

55 Además, en la polimerización se pueden usar los coadyuvantes habituales, por ejemplo en cantidades del 0 al 5 % en peso, con frecuencia del 0,5 al 5 % en peso, con frecuencia también del 0,5 al 2,5 % en peso. Cabe mencionar por ejemplo emulsionantes, tales como sales de metal alcalino de ácidos alquil- o alquiarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfatonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono o jabones de resina. También se emplean componentes tales como iniciadores de la polimerización tales como por ejemplo persulfatos eventuales, por ejemplo, persulfato de potasio o sistemas redox conocidos, coadyuvantes de polimerización tales como por ejemplo sustancias de tampón habituales, mediante los cuales se ajustan valores de pH de preferentemente 6 a 9, por ejemplo, bicarbonato sódico y/o pirofosfato sódico, y/o reguladores del peso molecular, por ejemplo mercaptanos, terpinoles y/o α -metilestireno dimérico. Los reguladores del peso molecular se emplean con frecuencia en una cantidad del 0 al 3 % en peso con respecto al peso de la mezcla de reacción.

65 Para la preparación de la mezcla de polímero de acuerdo con la invención se incorporan los polímeros de injerto en

forma de partícula que se han descrito anteriormente B y dado el caso B' en el componente duro, es decir, en el copolímero SAN A. La incorporación se puede realizar por ejemplo al aislarse (precipitarse) el o los polímeros de injerto en forma de partículas mediante adición de un electrolito de la emulsión y al mezclarse a continuación, dado el caso después del secado mediante extrusión, amasado o laminado conjunto con el componente duro A. En la preparación de esta masa de moldeo se puede añadir también los siguientes aditivos.

Los aditivos habituales C se pueden usar por ejemplo en cantidades del 0 al 5 % en peso, con frecuencia del 0,5 al 5 % en peso, con frecuencia también del 0,5 al 2,5 % en peso. Como aditivos pueden estar contenidos por ejemplo plastificantes, antiestáticos, fotoprotectores, lubricantes, agentes de expansión, agentes de adherencia, dado el caso otros plásticos termoplásticos compatibles, cargas, sustancias con actividad superficial, agentes ignífugos, colorantes y pigmentos, estabilizantes contra oxidación, hidrólisis, luz (UV), calor o decoloración y/o agentes de refuerzo. Como fotoprotectores pueden emplearse todos los fotoprotectores habituales, por ejemplo, compuestos a base de benzofenona, benzotriazol, ácido zimático, fosfitos y fosfonitos orgánicos, así como aminas estéricamente impedidas.

Como lubricantes se consideran por ejemplo hidrocarburos tales como aceites, parafinas, ceras de PE, ceras de PP, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos tales como ácidos grasos, ácido montánico o cera de PE oxidada, amidas de ácido carboxílico, así como ésteres de ácido carboxílico, por ejemplo, con los alcoholes, etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentarritrol y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente de ácido.

Como estabilizantes se pueden emplear los antioxidantes habituales, por ejemplo antioxidantes fenólicos, por ejemplo, monofenoles alquilados, ésteres y/o amidas del ácido *b*-(3,5-di-butilo terciario-4-hidroxifenil)-propiónico y/o benzotriazoles. Por ejemplo, se mencionan los posibles antioxidantes en el documento EP-A 698637 y el documento EP-A 669367. En concreto se puede mencionar como antioxidantes fenólicos 2,6-di-butilo terciario-4-metilfenol, propiato de pentaeritritil-tetraquis-[3-(3,5-dibutil terciario-4-hidroxifenil)-propionato y *N,N'*-di-(3,5-dibutil terciario-4-hidroxifenil-propionil)-hexametilendiamina. Los estabilizantes mencionados se pueden usar en solitario o en mezclas.

Otros plásticos termoplásticos compatibles para combinar los poliméricos pueden ser, por ejemplo poliésteres (por ejemplo, polietilentereftalato, polibutilentereftalato), PMMA, policarbonato, poliamida, polioxetileno, poliestireno, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo.

Estos coadyuvantes y/o aditivos se pueden emplear ya durante la preparación del componente termoplástico A y añadirse durante la preparación de la mezcla al componente B y/o B'. Otro objeto de la invención son piezas de moldeo producidas a partir de las masas de moldeo de polímero de acuerdo con la invención. Las masas de moldeo de acuerdo con la invención por ejemplo se pueden aglomerar o granular o procesarse según procedimientos conocidos en general, por ejemplo, mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado o calandrado hasta dar piezas de moldeo de todo tipo tales como revestimientos de cables, láminas, tubos flexibles, fibras, perfiles, bandejas de calzado, piezas de moldeo técnicas (tales como piezas de automóviles), artículos de consumo y revestimientos.

Los ejemplos, las figuras y las reivindicaciones sirven para describir con más detalle la invención.

Ejemplos

La caracterización de las composiciones o masas de moldeo termoplásticas preparadas de acuerdo con la invención se pueden realizar mediante medición de distintos parámetros.

a) la resistencia al impacto de probeta entallada de Charpy se mide según la norma ISO 179/1 eA a 23 °C, así como a -30 °C.

b) la resistencia al impacto de Charpy se mide según la norma ISO 179/1 eU a -30 °C.

c) se puede determinar el tamaño de partícula medio con una ultracentrífuga de acuerdo con el método de W. Scholtan and H. Lange Kolloid-Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-796. La medición con ultracentrífuga da la distribución de masa integral de las partículas de una muestra. El diámetro de partícula medio d_{50} se define como el diámetro en el que el 50 % en peso de las partículas tienen diámetros más pequeños y el 50 % en peso de las partículas, mayores.

Ejemplo 1 (preparación de la base de injerto B1)

Se calientan 16 partes de acrilato de butilo (BA) y 0,4 partes de acrilato de triclododecenilo en 150 partes de agua con adición de una parte de la sal sódica de un ácido parafinsulfónico C_{12} - C_{18} , 0,3 partes de persulfato de potasio, 0,3 partes de hidrógeno carbonato de sodio y 0,15 partes de fosfato de sodio con agitación a 60 °C. 10 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se añadió en el intervalo de 3 horas una mezcla de 82 partes de acrilato de butilo y 1,6 partes de acrilato de triclododecenilo. Después de la finalización de la adición de los

monómeros se dejó reaccionar todavía durante una hora.

El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido en sólidos del 40 % en peso. Se estableció que el tamaño de partícula medio (promedio en peso) era de 79 nanómetros. La distribución de tamaño de partícula era estrecha (cociente $Q = 0,20$).

Ejemplo 2 (preparación del copolímero mixto de injerto B en una reacción de injerto de 2 pasos)

a) a una capa previa de 2,5 partes del látex que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 con polímero de acrilato de butilo reticulado se añadieron después de la adición 50 partes de agua y 0,1 partes de persulfato de potasio en el transcurso de 3 horas por un lado una mezcla de 49 partes de acrilato de butilo y 1 parte de acrilato de triclododeceno y por otra parte una solución de 0,5 partes de sal sódica, un ácido parafinsulfónico $C_{12}-C_{18}$ en 25 partes de agua a 60 °C. Después del final de la alimentación se polimerizó posteriormente durante 2 horas. El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido de sodio del 40 %. Se estableció que el tamaño de partícula medio (promedio en peso del látex) era de 450 nm. La distribución del tamaño de partícula era estrecha ($Q = 0,15$).

b) se mezclaron 150 partes de este látex con el polímero de acrilato de butilo reticulado con 60 partes de agua, 0,03 partes del persulfato de potasio y 0,05 partes de peróxido de lauroilo. Con agitación a 61 °C se dosificaron 20 partes de estireno en el intervalo de 1 hora y después se polimerizó posteriormente durante 25 minutos, asimismo 61 °C. Entonces, la dispersión obtenida en la polimerización de mezcla de injerto se polimerizó con 20 partes de una mezcla de estireno y acrilonitrilo (en relación 75:25) durante otras 4 horas.

El producto de reacción se precipitó de la dispersión con una solución de cloruro cálcico a 95 °C, se separó, se lavó con agua y se secó en una corriente caliente de aire. El grado de injerto del polímero mixto de injerto obtenido B se estableció en el 40 %. En este caso, el grado de injerto se refiere a la relación de masa del núcleo del injerto a la suma de núcleo de injerto y envuelta de injerto:

$$\text{Grado de injerto [\%]} = \frac{m(\text{envuelta de injerto}) * 100}{m(\text{base de injerto}) + m(\text{envuelta de injerto})}$$

El tamaño de partícula medio de las partículas de látex B ascendía a 560 nm.

Ejemplo 3 (preparación de la masa de moldeo termoplástica)

Se empleó un copolímero de SAN disponible en el mercado con el 67 % en peso de estireno y el 33 % en peso de AN y una masa molar en el intervalo (M_w) de 160.000 g/mol en los siguientes experimentos como componente A.

Como componente B se empleó el copolímero mixto de injerto preparado en el Ejemplo 2. Entonces se mostraron para las masas de moldeo preparadas propiedades mecánicas mejoradas cuando el contenido de AN de la envuelta de injerto B3 del componente B era al menos 8 % en peso menor que en la matriz SAN A, por ejemplo, cuando ascendía a aproximadamente el 22 % en peso.

Las propiedades mecánicas de las piezas de moldeo (de las masas de moldeo) también son particularmente favorables cuando el contenido de AN en la envuelta de injerto B3 presenta una distribución (desde el exterior al interior en las partículas) de por ejemplo del 12 al 24 % en peso, es decir la parte de la envuelta de injerto B3 más alejada de la base del injerto B1 presenta un mayor contenido de AN y la parte de la envuelta de injerto más próxima a la base de injerto B2, un menor contenido de AN (por ejemplo del 12 % en peso).

Eso se puede conseguir en el procedimiento de preparación del componente B cuando el estireno (estireno 1) empleado en la primera reacción de injerto sobre la base de injerto B1 no terminó de reaccionar por completo (debido a baja temperatura (<65 °C, en particular de 60 a 63 °C) y polimerización posterior corta (<30 min)) antes de que se añada entonces en la segunda reacción de injerto la mezcla de estireno/acrilonitrilo (estireno 2 / AN).

Las propiedades mecánicas de las masas de moldeo o de los cuerpos de moldeo obtenidos a partir de las mismas también son particularmente favorables cuando se emplea, aparte del copolímero mixto de injerto (B) de partícula gruesa y en particular la matriz de SAN (A), también un copolímero mixto de injerto (B') de partícula pequeña.

La estructura del copolímero mixto de injerto B y la de los productos intermedios de la preparación se puede examinar mediante RNM e IR. El primer paso de injerto para la preparación (base de injerto y 1º paso solo con estireno → producto intermedio:

S1) contiene todavía ciertas cantidades en estireno. A partir de la siguiente tabla es evidente que la conversión de estireno después de 90 min se encuentra únicamente en el 38,5 % en peso, de tal manera que está presente en monómero de estireno adicional. Menores cantidades disponibles de estireno (por ejemplo hasta el 10 % en

peso (con respecto a B)) pueden ofrecer una ventaja en el procedimiento de preparación, ya que para la segunda vuelta de injerto está disponible una "mayor proporción de estireno".

Este producto intermedio no se produce en el proceso normal de preparación, ya que este producto intermedio se convierte "in situ" con estireno y acrilonitrilo (2. paso de la reacción de injerto) directamente en el producto final B (polímero mixto de injerto de partícula gruesa). Sin embargo, se puede aislar y caracterizar el producto intermedio. Para la determinación de las partes de poliestireno solubles (PS), el producto intermedio (S1) se precipitó de forma análoga al producto final y se secó a 60 °C al vacío. A continuación, el caucho obtenido se lavó dos veces con acetona y de este modo se separaron las partes de PS solubles. Mediante mediciones de RNM (medición T2 a 30 °C) y de IR (técnica de ATR) se pudieron determinar mediante medición comparativa del producto intermedio (S1) lavado/no lavado las cantidades solubles (% en peso) en PS (con respecto a S1) así:

Muestra	IR [%]	RNM [%]
no lavada	15,9	17,5
lavada	13,0	13,5

Así resulta una cantidad de PS soluble del 3,0-4,0 % en peso, con respecto a toda la cantidad de caucho (S1), lo que significa aproximadamente el 20-30 % en peso con respecto a la cantidad empleada de estireno. En el procedimiento de preparación esto significa una ventaja técnica, ya que durante la reacción posterior (segunda envuelta de injerta) está disponible una "mayor proporción de estireno".

Las concentraciones de monómero se pueden determinar también mediante cromatografía (CG) durante el injerto de dos fases. El resultado es por ejemplo los siguientes contenidos en acrilonitrilo (1º paso: S1; 2º paso: S2) dependiendo del tiempo después del comienzo de la primera polimerización de injerto:

Z	Momento [min]	Estireno Conversión [%]	AN [% en peso]	AN en SAN [% en peso]
estireno 1	0	0	0	0
	30	30,3	0	0
	60	28,5	0	0
	90	38,5	0	0
estireno 2 / AN	150	78,9	74,3	15,9
	210	85,4	75,5	17,9
	270	95,5	91,1	18,7
	330	97,4	95,4	19,0

El contenido de AN (% en peso, determinado mediante cromatografía de elución del polímero en gradiente (GPEC)) en la envuelta de injerto del polímero mixto de injerto (B) de partícula gruesa muestra una distribución de AN ancha. Se ha realizado tomas de muestras después del 0, 30, 60, 90, 150, 210, 270, 330 minutos durante el injerto. El contenido de ADN crece del 0 % (30 – 90 min) pasando por -16 % (máx. después de 150 min) a ~19 % (máx. después de 330 min). Se pueden alcanzar también ~21 %.

30 Ejemplo 4

Se prepara una masa de moldeo mediante extrusión del 70 % en peso del componente de SAN A y el 30 % en peso del copolímero mixto de injerto B.

35 La Figura 1 muestra la resistencia al impacto en probeta entallada (ak) a -30 °C para las masas de moldeo (1, 2, 3, 4, 5 y 6), empleándose copolímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto (temperatura y tiempo de reacción durante la adición continuada de estireno (S1, primera envuelta en injerto) así como dado el caso tiempo de polimerización posterior (NP). La masa de moldeo de acuerdo con la invención representada como columna izquierda (1) muestra una estabilidad mecánica particularmente alta, las demás tienen peores valores.

1ª columna: S1 a lo largo de 1 h a 61 °C + 25 min de NP

2ª columna: S1 a lo largo de 3 h a 65 °C

3ª columna: S1 a lo largo de 5 min a 61 °C + 2:55 h de NP

45 4ª columna: S1 a lo largo de 5 min a 65 °C + 2:55 h de NP

5ª columna: S1 en la capa previa a TA, gradiente de calentamiento a lo largo de 3 h a 61 °C

6ª columna: S1 en la capa previa a TA, gradiente de calentamiento a lo largo de 1 h a 65 °C + 2 h de NP

50 La Figura 2 muestra la resistencia a impacto en probeta entallada (ak) a 23 °C para las masas de moldeo, empleándose en polímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta, que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto. De nuevo en la columna (1) una menor temperatura (61 °C) y un corto tiempo de reacción (60 + 25 minutos) conduce a propiedades mejoradas.

La Figura 3 muestra la resistencia a impacto (an) a -30 °C para las masas de moldeo, empleándose polímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto. De nuevo en la columna (1) una menor temperatura (61 °C) y un corto tiempo de reacción (60 + 25 minutos) conduce a propiedades mejoradas.

5

Ejemplo 5

Se prepara una masa de moldeo mediante extrusión del 70 % en peso del componente de SAN A y el 10 % en peso del copolímero mixto de injerto B así como el 20 % en peso de un copolímero mixto de injerto B' de partícula más pequeña (solo con una envuelta de injerto).

10

La Figura 4 muestra la resistencia a impacto de probeta entallada (ak) a -30 °C para las masas de moldeo (7, 8, 9 y 10), empleándose copolímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto (temperatura y tiempo de reacción durante la adición continua de estireno (S1, primera envuelta de injerto) así como dado el caso tiempo de polimerización posterior (NP). La masa de moldeo de acuerdo con la invención representada como columna izquierda (7) muestra una estabilidad mecánica particularmente alta, las demás tienen peores valores.

15

7ª columna: S1 a lo largo de 1 h a 61 °C + 25 min de NP

20

8ª columna: S1 a lo largo de 3 h a 65 °C

9ª columna: S1 a lo largo de 5 min a 61 °C + 2:55 h de NP

10ª columna: S1 en la capa previa a TA, gradiente de calentamiento a lo largo de 1 h a 65 °C + 2 h de NP

La Figura 5 muestra la resistencia a impacto de probeta entallada (ak) a 23 °C para las masas de moldeo (7, 8, 9 y 10), empleándose polímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto.

25

La Figura 6 muestra la resistencia a impacto (an) a -30 °C para las masas de moldeo (7,8, 9 y 10), empleándose polímeros mixtos de injerto preparados de forma distinta que se diferencian con respecto a las condiciones de reacción en el primer injerto.

30

La Figura 7 muestra un diagrama con la determinación del contenido de AN en la envuelta de injerto (determinado mediante GPEC) de 0 a 330 minutos después del comienzo de la reacción. Se usó detector de dispersión de luz (ELSD, *Evaporative Light Scattering Detector*, Detector de Dispersión de Luz Evaporativo) como es habitual en la cromatografía líquida. Los componentes eluidos individuales se pulverizan en una corriente de gas inerte. A este respecto se forman pequeñas gotas que a continuación se evaporan en un serpentín de calentamiento. Por ello se producen partículas finas de sólidos que pasan por un láser. Mediante las partículas, el haz se dispersa de forma inelástica, registrando un fotodiodo la disminución de la intensidad lumínica. Como ordenada está indicada en la Fig. 7 la intensidad de la señal de medición (ELSD), como abscisa se aplica el contenido de acrilonitrilo (% en peso). Los distintos momentos de la toma de muestras durante la reacción se producen por las distintas curvas.

35

40

Se muestra que resulta particularmente favorable un contenido de AN de 18 a 24 % en peso en la segunda envuelta de injerto.

La Figura 8 muestra una representación esquemática para aclarar la estructura de envuelta de injerto de dos pasos sobre un núcleo de acrilato de butilo (BA). La visión general con respecto al injerto de 2 pasos muestra la primera envuelta de injerto de estireno (S) y la posterior 2ª envuelta de injerto de estireno y acrilonitrilo.

45

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo termoplástica que contiene:

5 del 55 al 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de estireno y/o α -metilestireno A1 así como a partir de acrilonitrilo A2,

del 10 al 40 % en peso de al menos un copolímero mixto de injerto B estructurado a partir de:

10 B1: del 50 al 80, preferentemente del 60 al 70 % en peso, con respecto a B, de un polímero de éster acrílico B1 reticulado elastomérico con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 300 a 700 nm como base de injerto B1,

B2: una primera envuelta de injerto B2 del 5 al 30, preferentemente del 10 al 20 % en peso, con respecto a B, de un monómero vinilaromático B21 y

15 B3: una segunda envuelta de injerto B3 del 15 al 40, preferentemente del 20 al 30 % en peso, con respecto a B, de una mezcla de monómeros vinilaromáticos B31 y monómeros de nitrilo B32, estando presentes estos monómeros B31 a B32 en la envuelta de injerto B3 en una relación de peso de 4 : 1 a 3 : 2,

20 del 0 al 30 % en peso de al menos un copolímero mixto de injerto B' de partícula pequeña con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) de 80 a 200 nm, del 0 al 5 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C,

25 diferenciándose el contenido en monómero de nitrilo (constituyente) en el componente del copolímero A de la masa de moldeo termoplástica y el contenido del monómero de nitrilo (constituyente) en la envuelta de injerto B3 en al menos el 8 % en peso.

2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el copolímero mixto de injerto B se prepara partiendo de una base de injerto B1 con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 400 a 600 nm, en particular de 440 a 520 nm.

30 3. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** el copolímero mixto de injerto B se prepara a partir:

35 del 60 al 70 % en peso de la base de injerto B1 y del 10 al 20 % en peso de la envuelta de injerto B2, preferentemente de estireno, así como del 20 al 30 % en peso de la envuelta de injerto B3, compuesta de B31 a B32 en una relación de peso de 78:22 a 72:28.

40 4. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el copolímero mixto de injerto B se prepara partiendo de una base de injerto B1 con un contenido de acrilato de butilo de >90 % en peso, en particular del 92 al 99 % en peso, con respecto a B1.

45 5. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el copolímero mixto de injerto B se prepara partiendo de

del 60 al 70 % en peso de la base de injerto B1, del 10 al 20 % en peso de estireno B2 del 20 al 30 % en peso de una mezcla B3 de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso 75:25.

50 6. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el al menos un copolímero A está estructurado por estireno A1 y acrilonitrilo A2 en una reacción de peso (67:30) y por que la masa de moldeo contiene los componentes A y B en una relación de peso de 85:15 a 60:35.

55 7. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** contiene: de 55 al 80 % en peso de copolímeros A, del 10 al 40 % en peso de copolímero mixto de injerto B, así como de 0,2 al 5 % en peso de aditivos y/o coadyuvantes C habituales.

60 8. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** la distribución del tamaño de partícula de la base de injerto B1 es estrecha (preferentemente Q de 0,14 a 0,2) y también la distribución de tamaño de partícula del copolímero mixto de injerto B es estrecha (preferentemente Q de 0,14 a 0,2).

65 9. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el copolímero mixto de injerto B presenta una primera envuelta de injerto B2 de estireno y una segunda envuelta de injerto B3 de estireno y acrilonitrilo, ascendiendo el contenido de acrilonitrilo de la envuelta de injerto B3 a del 15 al 25 % en peso, en particular del 18 al 23 % en peso (con respecto a B3).

10. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** el copolímero mixto de injerto B equipado con dos envueltas de injerta (B2 y B3) presenta un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 400 a 600 nm, en particular de 500 a 580 nm.
- 5 11. Procedimiento para la preparación de una masa de moldeo de copolímero de estireno termoplástica, **caracterizado por que** incluye las siguientes etapas de procedimiento:
- a) se prepara un copolímero mixto de injerto B al aplicarse las siguientes etapas:
- 10 a1) como base de injerto B1 se emplea un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 300 a 700 nm,
- a2) sobre esta base de injerto B1 se aplica mediante polimerización una primera envuelta de injerto B2 de un monómero vinilaromático B21, realizándose esta reacción mediante adición continua del monómero B21 a una temperatura de por debajo de 65 °C y realizándose esta etapa en un periodo de tiempo de 45 a 90 minutos,
- 15 a3) sobre el producto del copolímero obtenido a partir de la etapa a2) se aplica mediante polimerización una segunda envuelta de injerto B3 de una mezcla de monómeros vinilaromáticos B31 y monómeros de nitrilo B32, estando presentes los monómeros B31 y B32 en la envuelta de injerto B3 en una relación de peso de aproximadamente 3:1, realizándose esta reacción mediante adición continua de la mezcla de monómeros a una temperatura de 60 a 68 °C, y realizándose esta etapa en un periodo de 120 a 240 minutos,
- 20 b) el copolímero mixto de injerto B obtenido se preparó mediante precipitación y se somete a una etapa de secado,
- c) el copolímero mixto de injerto B obtenido se mezcla en una cantidad del 10 al 40 % en peso con de 55 al 85 % en peso de al menos un copolímero A, estructurado a partir de estireno y/o α -metilestireno A1, así como de acrilonitrilo A2, estando presentes A1 y A2 en el copolímero A en una relación de peso de aproximadamente 2:1, así como dado el caso con de 0 al 5 % en peso de otros aditivos y/o coadyuvantes C.
- 25
- 30 12. Procedimiento para la preparación de una masa de moldeo de copolímero de estireno termoplástica de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** se prepara el copolímero mixto de injerto B partiendo de una base de injerto B1 de acrilato de butilo y acrilato de triciclodecenilo con un diámetro de partícula medio (promedio en peso) en el intervalo de 440 a 520 nm, por que la envuelta de injerto B2 se compone de estireno y la envuelta de injerto B3 se compone de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 76:24 a 74:26 y por que el copolímero está estructurado a partir de estireno y acrilonitrilo en una relación de peso de 67:33.
- 35
13. Uso de la masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de cuerpos moldeo, láminas o revestimientos.
- 40 14. Cuerpos de moldeo, láminas y revestimientos producidos a partir de una masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

Figura 1

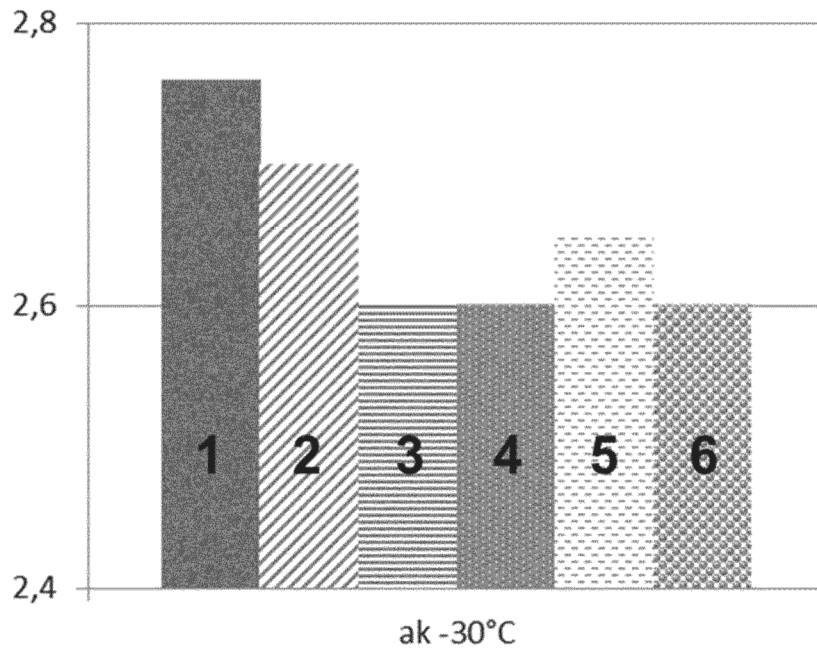


Figura 2

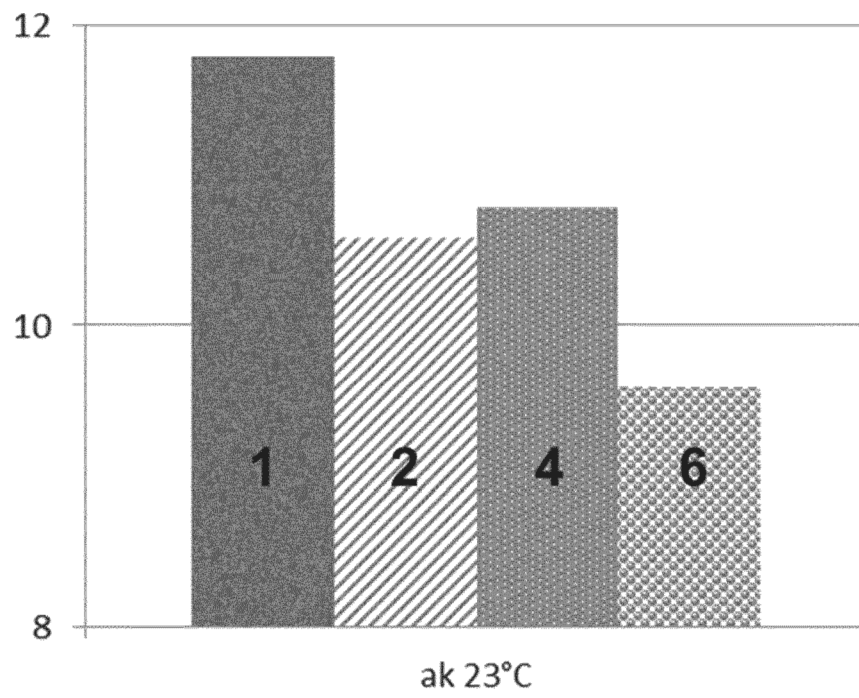


Figura 3

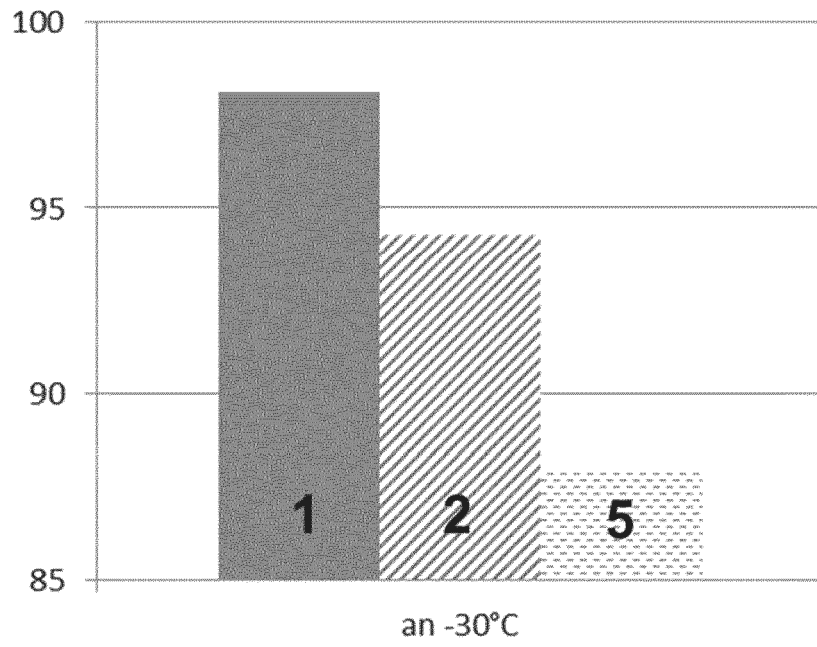


Figura 4

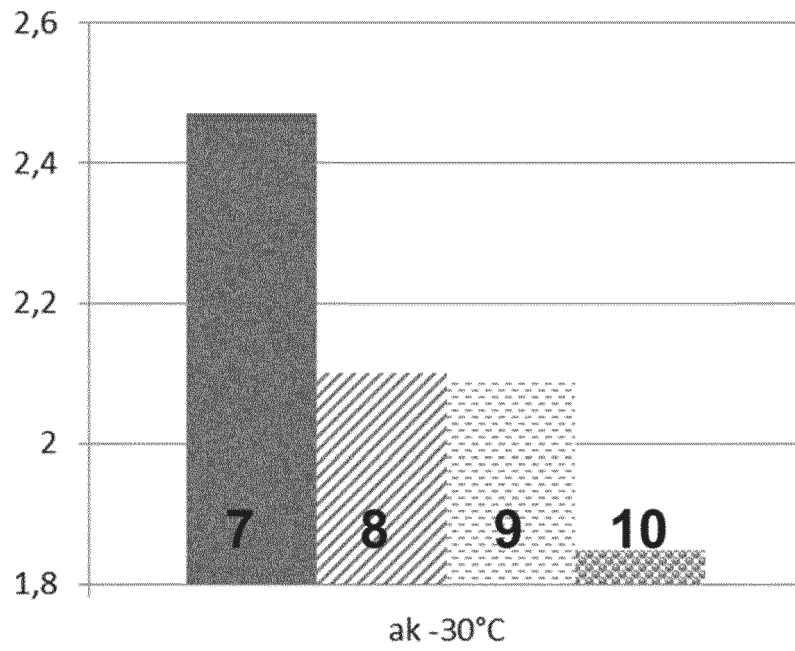


Figura 5

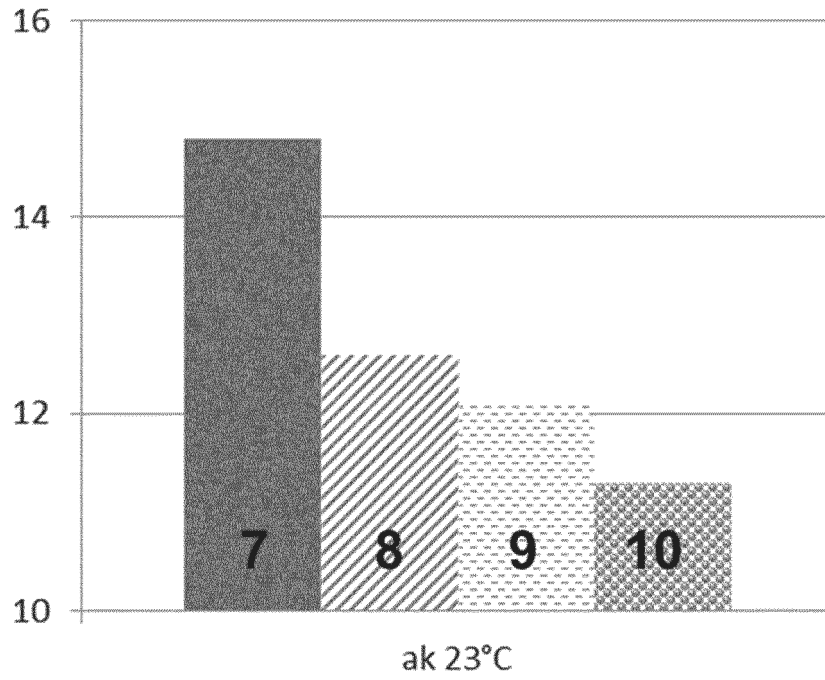


Figura 6

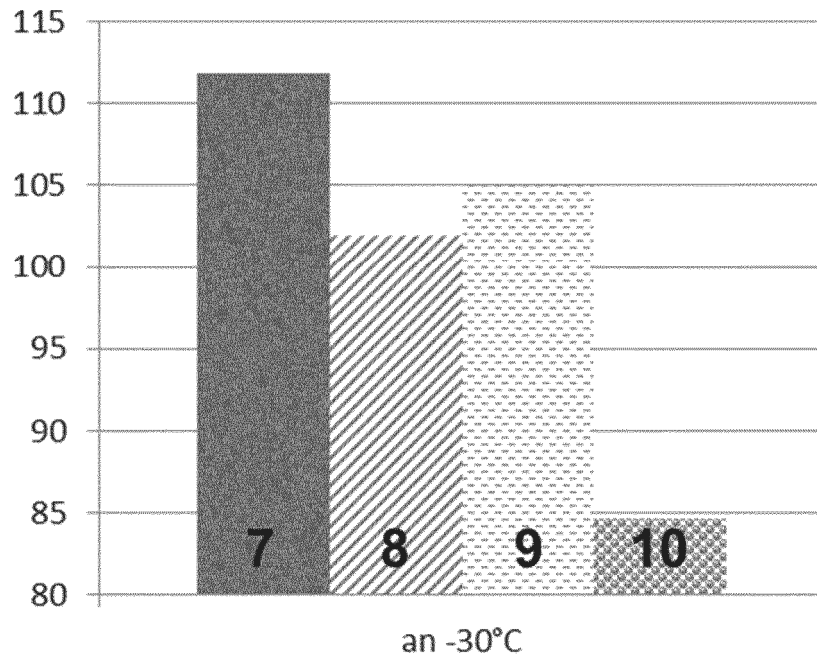


Figura 7

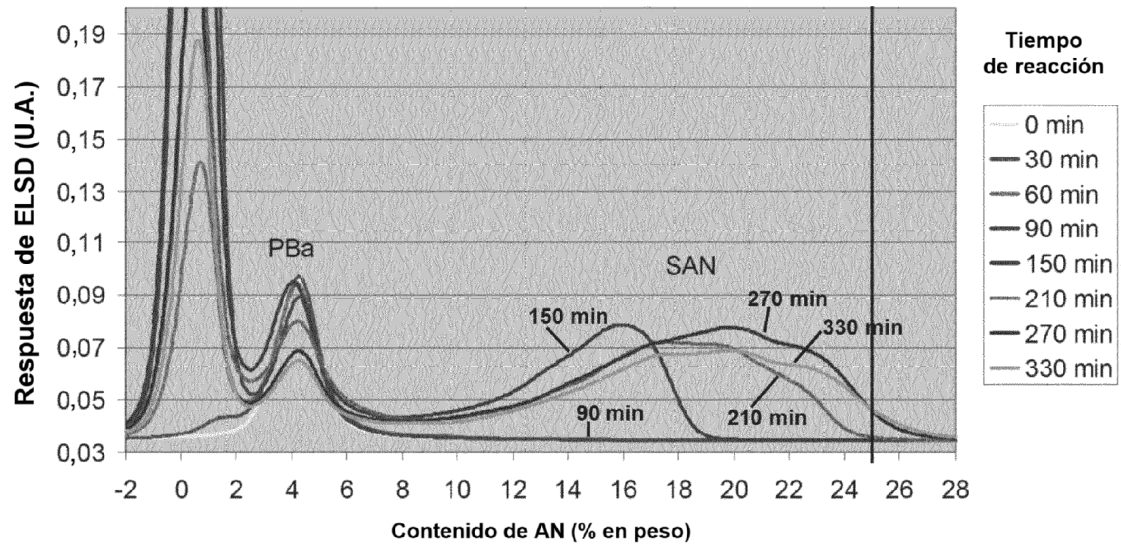


Figura 8

